

**PHÄNOMENE
DER SELBSTORGANISATION
BEI DER OXIDATION VON
CO AN Pt(110)**

Ralf Markus Eiswirth

PHÄNOMENE DER SELBSTORGANISATION
BEI DER OXIDATION VON CO AN Pt(110)

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Ralf Markus Eiswirth
aus Karlsruhe i.B.
1987

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl
2. Prof. Dr. H. Knözinger

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1984 bis Mai 1987 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl gilt mein aufrichtiger Dank für die Anregung zu dieser Arbeit, seine kontinuierliche Unterstützung und verständnisvolle Leitung.

Den Herren Dr. R. Imbuhl, Dr. M. P. Cox und Dr. R. J. Behm danke ich für die Einführung in die UHV-Technik und zahlreiche Hinweise.

Herrn H. Herz vom Elektroniklabor sowie den Mitarbeitern des Kristallabors am Physik-Department der TU München bin ich für die gewährte Hilfe beim Aufbau der Experimente dankbar.

Des weiteren danke ich allen Mitarbeitern des Instituts, namentlich den Herren Dr. K. Jamison, P. Möller und Dr. R. Schwankner, für die gute Zusammenarbeit.

Diese Arbeit wurde vom Freistaat Bayern mit einem "Stipendium zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses in Bayern" unterstützt.

οὔτοι ἀπ' ἀρχῆς πάντα θεοὶ θνητοῖς ὑπέδειξαν,
ἀλλὰ χρόνῳ ζητοῦντες ἐφευρίσκουσιν ἄμεινον.

(Xenophanes, Fragment B18)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Selbstorganisation	1
1.2	Oszillierende chemische Reaktionen	2
1.3	Platin-Einkristalloberflächen und oszillatorische CO-Oxidation	4
2.	Experimentelles	6
2.1	UHV-System	6
2.2	Probenpräparation und Probenhalterung	8
2.3	Gaseinlaß und Druckmessung	10
2.4	Massenspektrometrie	14
2.5	LEED-Messungen	14
2.6	Messung der Austrittsarbeit	16
3.	Datenverarbeitung	18
4.	Wechselwirkung von Pt(110) mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff	19
4.1	Einleitung und Literaturübersicht	19
4.2	Wechselwirkung von Pt(110) mit CO	24
4.2.1	Thermische Desorptionsspektroskopie und Adsorptionskinetik	24
4.2.2	Gleichgewichtsmessungen	28
4.2.3	Zusammenfassung	30
4.3	Wechselwirkung von Pt(110) mit Sauerstoff	33
4.4	Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff am Pt(110)-Kontakt	42
4.4.1	ΔP -Hysteresen	42
4.4.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	46
4.4.3	LEED-Untersuchungen	54
4.5	Vergleich mit anderen Platinflächen und Interpretation	60
5.	Oszillationsbedingungen	63
5.1	Einstellung von Oszillationen	63
5.2	Festlegung der Betriebsparameter	68
5.3	Anpassung mit LH-Modell	72
5.4	Vergleich mit Pt(100)	76

6.	Phänomenologie des Oszillationsverhaltens	78
6.1	Übersicht	78
6.2	Einstellverhalten	85
6.3	Verhalten bei tiefen Temperaturen	85
6.4	Verhalten bei mittleren Temperaturen	90
6.5	Verhalten bei hohen Temperaturen	96
7.	Übergänge von periodischem zu aperiodischem Verhalten	100
7.1	Periodizität in Abhängigkeit der Betriebsparameter	100
7.2	Bifurkationsschema	109
7.3	Attraktorrekonstruktion	121
7.4	Diskussion	130
8.	In-situ-MS- und LEED-Untersuchungen	134
8.1	Oszillation der Reaktionsrate und Druckänderungen	134
8.2	LEED-Untersuchungen	136
8.3	Zusammenfassung	148
9.	Auswirkungen externer periodischer Störungen	149
9.1	Einleitung	149
9.1.1	Literaturübersicht	149
9.1.2	Zur Methode	150
9.2	Zustände mit fester Phasenbeziehung ("phase-locked states")	151
9.2.1	Identifizierung und Klassifikation	151
9.2.2	Phasendiagramm	167
9.3	Chemisches Resonanzverhalten	172
9.3.1	Harmonische Resonanz	173
9.3.2	Verhalten im 2:1-superharmonischen Bereich	176
9.4	Quasiperiodische Oszillationen und "Frequency Pulling"	179
9.5	Transientenverhalten und kritische Verlangsamung	192
9.6	Messungen an Pt(100)	200
9.7	Zusammenfassung	204
10.	Interpretation und Vergleich der Platinflächen	205
11.	Zusammenfassung	211
12.	Literaturverzeichnis	213

1. Einleitung

"Komplex ist die Realität, doch einfach sind ihre Prinzipien."

(Manfred Eigen)

1.1 Selbstorganisation

Phänomene der Selbstorganisation /1, 2/, d.h. der spontanen Ausbildung räumlicher und zeitlicher Strukturen bei der dynamischen Entwicklung nichtlinearer Systeme /3/ wurden in den letzten Jahrzehnten in zunehmendem Ausmaß in den verschiedensten Disziplinen untersucht, von den Naturwissenschaften über die Technik bis hin zu den Wirtschafts- und Gesellschaftswissenschaften. Dabei wurden weitgehend unabhängig voneinander mehrere Theorien über die Dynamik derartiger Systeme entwickelt /1/.

Ausgehend von der Nichtgleichgewichtsthermodynamik /4/ stellte die Brüsseler Schule um Prigogine fest, daß irreversible Prozesse zu einer neuen Art von Zuständen führen können, den dissipativen Strukturen /5 - 10/.

In Zusammenhang mit der Vorstellung von der Entstehung des irdischen Lebens und der Evolutionstheorie /11 - 13/ prägte Eigen den Begriff des Hyperzyklus /14/, wobei durch funktionelle Kopplung mehrerer Rückkopplungsschleifen eine strukturbildende kooperative Gesamtheit entsteht /15, 16/. Eigens Theorie fand "teilweise verblüffende experimentelle Untermauerung" /17, 13, 18/.

Haken beschäftigte sich zunächst mit dem dynamischen Verhalten von Lasern /19, 20/ sowie dessen Analogie zu Phasenübergängen /21/ und entwickelte dann eine neue Disziplin zur Beschreibung der Gemeinsamkeiten bei der Strukturbildung in den verschiedensten Systemen durch übergreifende Konzepte, die Synergetik /22- 26/. Diese liefert eine universelle Deutung der zunächst unüberschaubar vielfältig anmutenden Erscheinungen /27/.

1.2 Oszillierende chemische Reaktionen

Als "Musterbeispiel einer chemischen Selbstorganisation" /1/ erwiesen sich oszillierende chemische Reaktionen. Der erste derartige Prozeß wurde vor 70 Jahren von Morgan entdeckt, die Zersetzung von Ameisensäure in konzentrierter Schwefelsäure /28/. Es handelt sich hierbei um einen sog. Gasevolutionsoszillator, ein Typ, der erst in jüngster Zeit wieder Interesse fand /29 - 39/. Eine weitere oszillierende Reaktion, die Umsetzung von Iod mit Wasserstoffperoxid, wurde wenig später von Bray entdeckt /40 - 43/.

Obwohl Lotkas Hypothese autokatalytischer chemischer Reaktionen bereits publiziert war /44, 45/, wurden die frühen experimentellen Ergebnisse wenig beachtet oder sogar, wie die Entdeckung Belousovs, als unmöglich abgelehnt /46/.

Erst mit der Entwicklung der Nichtgleichgewichtsthermodynamik setzte ein wahrer Boom ein, was die Erforschung nichtlinearer chemischer Systeme angeht.

Untersucht wurden in erster Linie homogene Redoxoszillatoren /47 - 51/ im CSTR (continuous stirred tank reactor) /52/, der es ermöglicht, stationäre wie oszillatorische Zustände über einen beliebig langen Zeitraum aufrechtzuerhalten /53/. Neben der Bray-Liebhafsky- /47, 49, 54, 55/ und Briggs-Rauscher-Reaktion /49, 56/ sowie einigen anderen Systemen /57 - 62/, auch in der Gasphase /63 - 65/, wurde vor allem die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, auch im Hinblick auf räumliche Strukturen /66 - 68/, intensiv untersucht /47 - 51, 69 - 73/.

In jüngster Zeit wurde auch bei der Zersetzung von Festkörpern oszillatorisches Verhalten beobachtet /74, 75/. Außerdem wurden zahlreiche biochemische und biologische Systeme studiert /76 - 81/.

Die Rückkopplung als mechanistische Grundlage, die im Prinzip schon Lotka eingeführt hatte /45/, wurde zuerst in Form des Brusselators ausgearbeitet /82/. In der Folge wurde eine

Vielzahl solcher Reaktionsschemata vorgeschlagen /49/, von denen der Oregonator /70, 83 - 86/ am intensivsten studiert wurde, da er eine stark vereinfachte, aber recht erfolgreiche Beschreibung des Belousov-Zhabotinsky-Systems liefert.

Nach der Entdeckung kinetischer Oszillationen bei der Oxidation von Kohlenmonoxid am Platin-Kontakt /87 - 89/ wurden auch bei der Oxidation von Ammoniak /90/, ungesättigten Kohlenwasserstoffen /91 - 93/, Alkoholen /94 - 96/ und Ethern /97/, bei der Knallgasreaktion /98 - 102/, bei der Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Kohlenmonoxid /103/ bzw. Ammoniak /104/ sowie bei der Hydrierung von CO und Ethylen /105/ Oszillationen aufgefunden, wobei als Katalysatoren neben Platinmetallen auch Silber und Nickel sowie Kupfer(II)- und Titan(IV)oxid zum Einsatz kamen (eine Zusammenstellung findet sich in /106/).

Die weitaus meisten Arbeiten zur CO-Oxidation wurden bei Drücken im Torr-Bereich an polykristallinen Platinkatalysatoren mit oder ohne Träger durchgeführt /107 - 116/. Die Anzahl der vorgeschlagenen Reaktionsschemata beläuft sich nach /109/ auf knapp einhundert; jedoch ist durch Hochdruckmessungen an schlecht definierten Katalysatoren eine Klärung sehr schwierig.

Eine mögliche Lösung bietet sich durch Anwendung der UHV-Technik und Messung bei möglichst niedrigem Druck. Dies erlaubt die Verwendung sehr sauberer, definierter Einkristalloberflächen sowie problemlose strikt isotherme Reaktionsführung und somit die Separierung des minimalen Oszillationsprozesses von schwer abschätzbaren Einflüssen der Katalysatorinhomogenität und der Temperaturänderungen /102, 112, 117/. Darüberhinaus werden bei hinreichend niedrigem Druck die oberflächenspezifischen Methoden der surface science zur direkteren Beobachtung des Geschehens verfügbar /118 - 122/.

Das genaue Studium von Oszillationen bei heterogen-katalysierten Vorgängen bietet aufgrund der kleinen Anzahl der

beteiligten Spezies, etwa im Vergleich zur Belousov-Zhabotinsky-Reaktion mit über zwanzig /123/ einen einfacheren Zugang zu chemischen Prozessen der Selbstorganisation. Des weiteren tragen die Untersuchungen zum Verständnis der grundlegenden Elementarschritte der Katalyse bei /109/.

Technische Anwendungen, etwa zur Erhöhung der Ausbeute bei oszillatorischer Prozeßführung /124/, sind denkbar, jedoch bisher in der Praxis nicht gelungen /109/.

1.3 Platin-Einkristalloberflächen und oszillatorische CO-Oxidation

Eine auffällige Eigenschaft des Platins ist die starke Orientierungsabhängigkeit der Oberflächenenergie γ /125/. Die dicht gepackte (111)-Fläche weist die niedrigste Oberflächenenergie auf, für die anderen Flächen ergeben sich für $\Delta\gamma/\gamma$ Werte bis zu 15% /126/. Die (100)-Fläche ist in reinem Zustand rekonstruiert, wobei die oberste Atomlage eine dichte Anordnung ähnlich der (111)-Orientierung bildet /127 - 132/, während bei der Rekonstruktion der reinen (110)-Fläche Mikrofacetten mit (111)-Struktur entstehen /133 - 136/. In beiden Fällen nimmt $\Delta\gamma/\gamma$ infolge der Rekonstruktion ab /126/.

Während Versuche, auf einer reinen (111)-Oberfläche Oszillationen zu erhalten, fehlschlagen /137, 138/, wurde mit Pt(100) ausgeprägtes oszillatorisches Verhalten festgestellt /139, 140/. In-situ-LEED-Messungen zeigten, daß die Umsatzoszillationen mit einer Änderung der Oberflächenstruktur einhergehen /141/. Durch Scannen des Elektronenstrahls über die Oberfläche konnte räumliche Selbstorganisation in Form wellenartiger Ausbreitung des Phasenübergangs über den Kristall nachgewiesen werden /142 - 145/. Detaillierte Kenntnis der beteiligten Elementarschritte und ihrer Kinetik /146 - 162/ erlaubte die theoretische Modellierung durch numerische

Lösung eines Systems von vier Differentialgleichungen /163/, deren Ergebnisse qualitativ gut mit dem Experiment übereinstimmen.

Nach einigen abschließenden Messungen an Pt(100) wurden in der vorliegenden Arbeit erstmals kinetische Oszillationen der CO-Oxidation an Pt(110) gefunden. Die weitere Aufgabe bestand folglich darin, diese Phänomene durch systematische Festlegung der Bedingungen, in-situ-Anwendung der zur Verfügung stehenden Meßmethoden (Abschnitt 2) und Untersuchung der response des Systems auf periodische Störungen zu charakterisieren. Der Vergleich mit den an Pt(100) sowie an polykristallinen Katalysatoren gewonnenen Erkenntnissen sollte eine Verallgemeinerung der Voraussetzungen für das Auftreten von raumzeitlicher Selbstorganisation in der CO-Oxidation ermöglichen.

2. Experimentelles

2.1 UHV-System

"Was sich dem Nichts entgegenstellt,
Das Etwas, diese plumpe Welt,
Soviel als ich schon unternommen,
Ich wußte nicht ihr beizukommen."
(J.W. v. Goethe, Faust I 1363)

Die beste Annäherung an das "Nichts" stellt heute das Ultrahochvakuum dar /164/, welches das Arbeiten mit definierten unbedeckten Flächen und die Anwendung oberflächenspezifischer Methoden erst ermöglicht /121, 165/.

Die vorliegende Arbeit wurde mit einer Metall-UHV-Kammer (981 - 2002 Varian) von 80 l Volumen durchgeführt, die von einer Turbomolekularpumpe mit 350 ls^{-1} Saugvermögen (TURBOVAC 360, Leybold) und einer Drehschieberrotationspumpe ($10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, DUO 012 A, Balzers) evakuiert wurde. Zwischen Turbo- und Vorpumpe befanden sich ein Wärmeleitfähigkeits-Vakuummeter (TPR 010, Balzers) zur Überwachung des Vorvakuums von etwa 4×10^{-4} Torr und ein Magnetventil (Thermionics), das einmal zur Sicherheit (z.B. gegen Stromausfall) diente und zum anderen Ölwechsel oder relativ rasch durchführbare Reparaturen an der Rotationspumpe ermöglichte, ohne die Kammer belüften zu müssen. Außerdem wurde auf die Rotationspumpe eine Adsorptionsfalle (ZFO 025, Balzers) gesetzt, die mit aktiviertem Aluminiumoxid (H-026-00-050, Edwards) und Zeolith (Pk 001-187 T, Pfeiffer) gefüllt war. Dies hatte sich als nützlich erwiesen, um eventuelles Eindringen von Wasser und Kohlenwasserstoffen, die die Messungen empfindlich stören können, zu verhindern /166, 167/.

Restdrücke um 10^{-10} Torr wurden nur erreicht, wenn zusätzlich noch die im Kammerunterteil befindlichen Ionengetterpumpen (921-0066, Varian) und die Titan-Sublimationspumpe betrieben wurden (924-0732, Varian).

Die Turbopumpe war über ein Knie an die Kammer angeflanscht, wodurch die Saugleistung beeinträchtigt wird. Daher wurde die effektive Pumpgeschwindigkeit bestimmt, indem ein konstanter Druck im 10^{-7} -Torr-Bereich eingestellt und anschließend das entsprechende Leakventil möglichst rasch zugedreht wurde. Durch geeignete Einstellung der Triggerschwelle konnte die exponentielle Druckabnahme, wie vom Ionisationsmanometer gemessen, auf einem Speicheroszillographen aufgezeichnet und ausgewertet werden. Es ergab sich ein Wert von $(120 \pm 20) \text{ ls}^{-1}$.

An einem durch einen Balgzugschieber (28683, Leybold) von der Kammer abtrennbaren Seitenarm waren drei ausheizbare Leakventile (Varian) zum Einlaß von CO , O_2 bzw. Ar angebracht.

In der oberen Glocke des UHV-Systems waren die erforderlichen Experimentiereinrichtungen eingebaut.

Eine LEED-Elektronenkanone (981-2125) befand sich im Zentrum einer kombinierten LEED/Auger-Optik (RFA 981-0127). Seitlich war eine Auger-Kanone (81-2454, alle Varian) mit streifendem Elektroneneinfall angebracht. Außerdem standen eine Sputterkanone (981-0043, Varian), ein Massenspektrometer (Abschnitt 2.4) und eine Kelvin-Sonde (Abschnitt 2.6) zur Verfügung.

Eine Skizze der Versuchsanordnung findet sich in /143/.

2.2 Probenpräparation und Probenhalterung

Ein zylindrischer Pt(100)-Kristall von etwa 1 mm Stärke und 7 mm Durchmesser wurde von P.R. Norton (Chalk River, Kanada) zur Verfügung gestellt.

Die (110)-Probe wurde im Kristalllabor des Physik-Departments der TU München aus einem einkristallinen Rohling (IBS, >99.999%) hergestellt.

Dieser wurde durch Funkenerosion zerschnitten und auf einer SiC-Schleifscheibe poliert, bis aus der Laue-Aufnahme eine Winkelabweichung von weniger als $0,3^\circ$ erkennbar war. Es folgte die Feinpolitur mit Diamentschleifpaste. Der verwendete (110)-Kristall war halbmondförmig mit einer Dicke von etwa 1 mm und $0,5 \text{ cm}^2$ Oberfläche.

Der verwendete L-förmige Manipulator besaß drei Translationsfreiheitsgrade, 2π -Drehbarkeit und einen Flip-Mechanismus zum Schrägstellen der Probe. An den Heizstromdurchführungen des Manipulators war die Kristallhalterung aus zwei abgewinkelten Goldstehern befestigt, zwischen denen die Kristalle durch 0.15 mm starke Wolframdrähte, mit Ober- und Unterkante festgepunktet, gehalten wurden. Ein Chromel/Alumel-Thermoelement wurde in der Mitte der Probenrückseite angeschmolzen. Die Temperatureinstellung erfolgte mit einem rückkopplungsstabilisierten Steuergerät /168/, die Ablesung über ein digitales Voltmeter mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0.05 \text{ K}$. Unter Versuchsbedingungen (ca. 500 K) ergibt sich nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz eine Abstrahlleistung der Proben von etwa 0.4 Watt, die gleichzeitig über die Heizung zugeführt werden. Die durch die CO-Oxidation freigesetzte Leistung läßt sich aus den thermodynamischen Daten der CO-Verbrennung (67 kcal/mol) abschätzen und ist bei einem Umsatz von 5 Monolagen (ca. 10^{-8} mol) pro sec um mehr als zwei Größenordnungen kleiner, wobei ein Teil der freigesetzten Energie noch vom desorbierenden CO_2 mitgenommen wird, so daß von strikt isothermer Prozeßführung gesprochen werden kann.

Selbst hochreines Platin enthält im allgemeinen Verunreinigungen wie Ca und Si, die bei hoher Temperatur in Sauerstoffatmosphäre an der Oberfläche segregieren, Oxide bilden /169/ und dann durch Sputtern entfernt werden können. Ein Reinigungszyklus bestand deshalb darin, daß die Probe zunächst bei etwa 10^{-5} Torr Sauerstoff mindestens 1 h lang wiederholt auf 900 K hochgeheizt, mehrere Stunden mit Argonionen gesputtert und schließlich im UHV bei 1200 K getempert wurde. Die Reinigungsprozedur wurde durch Augerspektroskopie und die zunehmende Schärfe des LEED-Bildes überwacht. Der erstmals eingesetzte Pt(110)-Kristall war nach vier Reinigungszyklen soweit an Verunreinigungen verarmt, daß im Auger-Spektrum kein nicht-desorbierbarer Sauerstoff, der wegen der schlechten Nachweisbarkeit von Silicium als Maß für Verunreinigungen diente, mehr detektierbar war /170, 171/. Oszillationen wurden erstmals nach insgesamt sieben Reinigungszyklen erhalten. Nach späterem Belüften erwies sich jeweils ein Zyklus als ausreichend.

Im Laufe der Messungen wurden zu keinem Zeitpunkt mehr Oxide /172/ nachgewiesen. Es wurde daher nur im Abstand einiger Wochen für 2-3 h gesputtert. Jedoch erwies es sich als zweckmäßig, vor jeder Messung in Sauerstoff zu tempern, um infolge eventuellen Eindringens von Pumpenöl abgeschiedenen Kohlenstoff reaktiv zu entfernen.

Der Pt(100)-Kristall war schon einige Jahre in Verwendung und war dabei zahlreichen Reinigungsprozeduren unterzogen worden, so daß 1 - 2 der beschriebenen Zyklen in jedem Fall ausreichten.

2.3 Gaseinlaß und Druckmessung

" ... the purer the gases subjected to the action of the [platinum] plate, the longer was its combining power retained."

(M. Faraday, Experimental Researches in Electricity (1839), zitiert nach /109/)

Gase der höchsten kommerziell verfügbaren Reinheit kamen zum Einsatz (O_2 Linde 5.0, CO Linde 4.7). Obwohl das CO massenspektroskopisch sauber war, wurde es zusätzlich über Oxisorb (Messer Griesheim) gereinigt, welches in der Lage ist, Spuren von O_2 , NO_x , H_2S , SO_2 , H_2O und Kohlenwasserstoffen zu binden /173 - 177/.

Zur Untersuchung der Oszillationsbedingungen und -formen erwies es sich als erforderlich, sowohl Schwankungen als auch längerfristiges Driften der Drücke möglichst zu unterbinden. Die Regelung der Kristalltemperatur wurde bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, die Drücke wurden mit Hilfe eines von M. P. Cox konzipierten rückkopplungsstabilisierten Gaseinlaßsystems (Abb. 2.1) eingestellt /166, 167/. Dieses bestand für jedes der beiden Gase aus einem kapazitiven Druckaufnehmer (MKS Baratron 222 BHS), dessen Signalausgang über ein Regelgerät (MKS 250 B) ein Magnetventil (MKS 248 A) ansteuerte und somit auf der Hochdruckseite der ausheizbaren Leakventile für einen konstanten, dem am Controller eingestellten Sollwert entsprechenden Druck sorgte. Bei geeigneter Einstellung der Regelkreise wurden im verwendeten Arbeitsbereich zwischen 20 und 50 Torr Schwankungen der Controller-Anzeige von lediglich ± 0.01 Torr ($<0.1\%$) erreicht.

Das Gaseinlaßsystem konnte unabhängig von der UHV-Kammer evakuiert und ausgeheizt werden. Die Anordnung des Pumpenstandes (Abb. 2.1) war analog zum Hauptsystem.

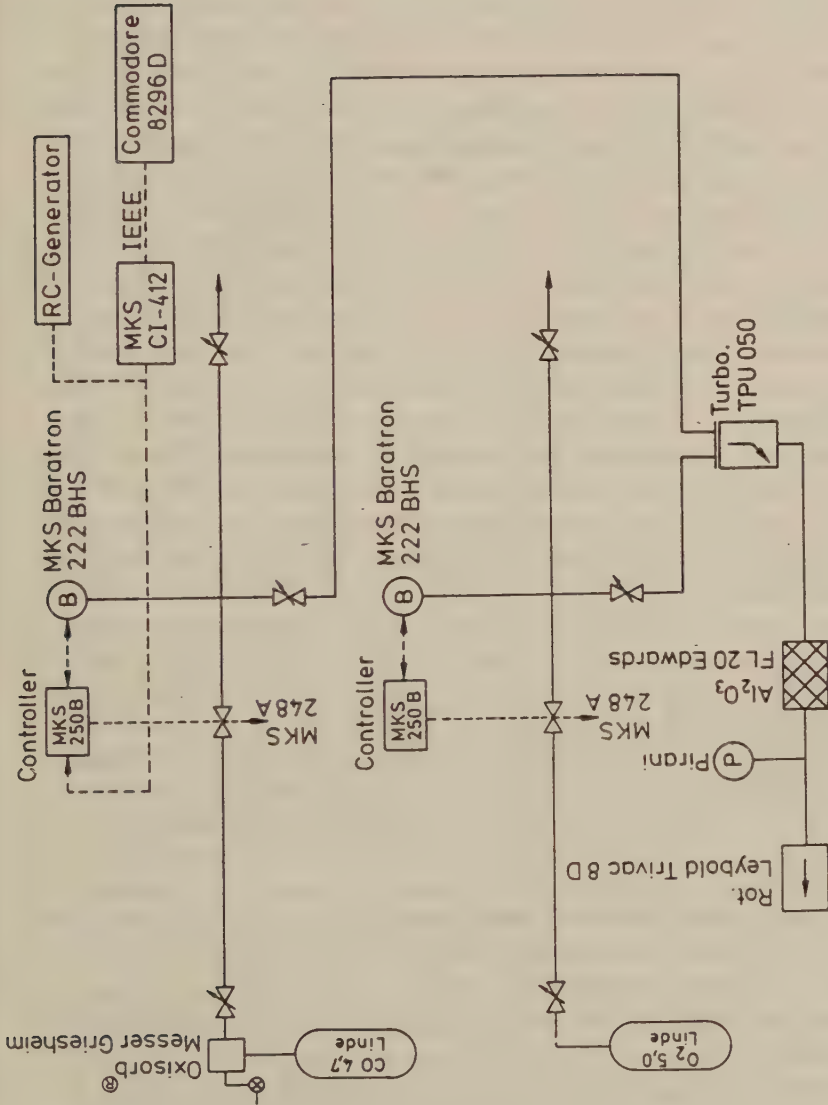


Abb. 2.1 Schema des verwendeten Gaseinlaßsystems

Zur Messung des Gesamtdrucks p_{ges} in der Kammer standen zwei in Stickstoffäquivalenten geeichte Ionisationsmanometer (Milli Torr Ion Gauge, für $p > 10^{-6}$ Torr und UHV Series Gauge für $p < 10^{-5}$ Torr, beide Varian) zur Verfügung. Wegen des starken Rauschens und der oft beträchtlichen Nullpunktsverschiebung der IM-Anzeige waren die gemessenen Drücke mit einer Unsicherheit von ca. 5% behaftet. Während dies zur Bestimmung des Absolutwertes ausreichte, war es für zahlreiche Messungen erforderlich, noch wesentlich kleinere Druckänderungen zumindest relativ zueinander zu erfassen. Dies geschah am einfachsten durch Markierung der Stellungen des betreffenden Leakventils und lineare Interpolation zwischen zwei Werten, die am Ionisationsmanometer ablesbar waren. Diese Art der Abschätzung war zwar relativ ungenau, erlaubte jedoch reproduzierbare Änderungen des Druckes in Schritten, die zu klein waren, als daß sie vom IM noch hätten aufgelöst werden können. Genauere Druckangaben konnten erreicht werden, indem die Stellung des Leakventils unverändert blieb und der Vordruck durch Veränderung des Sollwerts am Controller variiert wurde. Eichmessungen im interessierenden Druckbereich für zwei verschiedene Stellungen des Leakventils sind in Abb. 2.2 dargestellt. Es ergab sich die erwartete Proportionalität zwischen dem am IM abgelesenen Kammerdruck p und dem eingestellten Vordruck p_E (Korrelationskoeffizienten r^2 0.9994 bzw. 0.9991). Auf diese Weise konnten noch Druckänderungen von 0.5% ohne Probleme aufgelöst werden. (Zum Massenspektrometer s. Abschnitt 2.4).

Bei jedem der erwähnten Regelkreise (für Kristalltemperatur und Partialdrücke) konnten dem betreffenden Steuergerät externe Sollwerte vorgegeben werden. Dies erlaubte neben programmiertem Aufheizen und Abkühlen zur Hysteresemessung die Anwendung periodischer Störungen. Dazu wurde ein von H. Herz konstruierter RC-Generator mit niederfrequentem Output in Form von Sinus-, Dreieck-, Rechteck- und Sägezahnsschwingungen verwendet /167, 178/. Zur Ansteuerung der Kontrollgeräte im Gaseinlaßsystem kam außerdem ein Interface (CI 412, MKS) mit digitalem IEEE-Eingang und Analogausgang zum Einsatz,

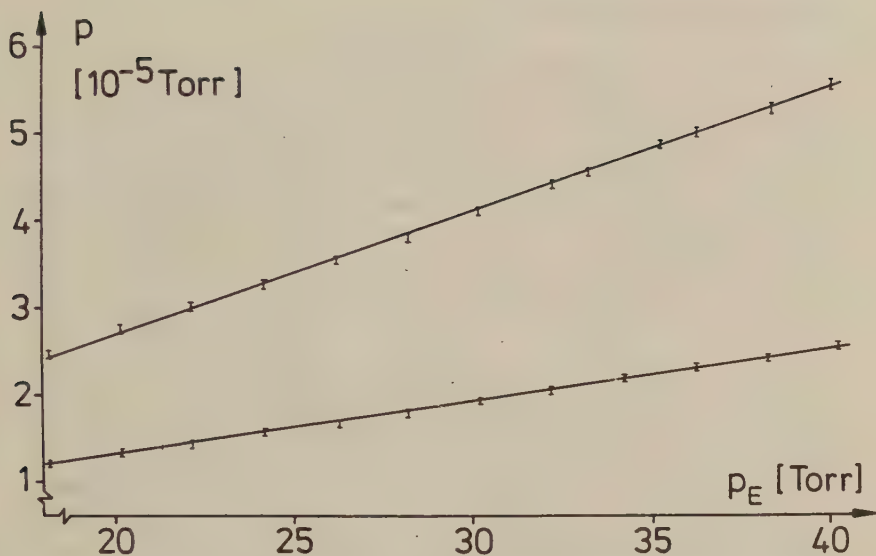


Abb. 2.2 Eichmessungen des am IM abgelesenen Kammerdrucks p in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_E

das mit einem Mikrocomputer (Commodore 8296 D) betrieben wurde (Abb. 2.1). Frequenz, Amplitude und Form der Modulation konnten somit durch entsprechende Programmierung eingestellt werden. Der erreichbare Frequenzbereich wurde bei Temperaturmodulation durch die Abkühlgeschwindigkeit beschränkt (bis zu 50 MHz bei einer Amplitude von 3 K). Druckmodulationen mit Amplituden im Prozentbereich konnten bis etwa 300 MHz durchgeführt werden. Bei noch größeren Frequenzen nahm die vom IM registrierte Amplitude merklich ab, und eine zunehmende Phasenverschiebung zwischen Vordruck und Kammerdruck war festzustellen [178]. Sehr kleine Amplituden bei periodischer Modulation eines Partialdruckes konnten am IM nicht mehr erfaßt werden, sondern wurden aus den Änderungen des Vordruckes bzw. den dem Computer vorgegebenen Werten unter Annahme eines linearen Zusammenhangs bestimmt (Abb. 2.2).

2.4 Massenspektrometrie

Zur Gasanalyse, Umsatzmessung und thermischen Desorptions-spektroskopie (TDS) wurde ein Quadrupolmassenspektrometer (QMG 111 A, Balzers) verwendet. Darin werden die Moleküle in einem definierten Gasvolumen ionisiert, beschleunigt und durch elektrische Hochfrequenzwechselfelder nach ihrer Geschwindigkeit (und damit Masse) sortiert /179, 180/. Der nachgeschaltete Multiplier liefert ein elektrisches Signal, wobei die Höhe eines Peaks der Anzahl der Ionen proportional ist.

Das Massenspektrometer war meist am oberen Teil der Kammer angebracht und mit der Turbopumpe verbunden (Durchfluß). Oberhalb von etwa 4×10^{-6} Torr konnte es jedoch nicht mehr eingesetzt werden. Daher wurde es für in-situ-Messungen während der Oszillationen differentiell gepumpt, wobei es über ein Eckventil mit der Kammer verbunden war. Da das hierzu benötigte zusätzliche Pumpsystem nur kurzzeitig zur Verfügung stand, konnte dieses Verfahren nicht routinemäßig (etwa zur Messung kleiner Druckänderungen, Abschnitt 2.3) eingesetzt werden.

2.5 LEED-Messungen

Durch Beugung eines langsamen monoenergetischen Elektronenstrahls (25 - 100 eV) an einer Einkristall-Oberfläche kann deren Struktur bestimmt werden, wobei das Beugungsmuster das reziproke Gitter der Oberfläche widerspiegelt. Geordnete Adsorbat-Überstrukturen werden durch Zusatzreflexe sichtbar. Durch Analyse der Intensitäten in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie lassen sich die Positionen der Atome im Grund- und Adsorbatgitter berechnen /121, 181/.

Die effizienteste Methode zur quantitativen Messung von Reflexintensitäten beruht auf einem Video-LEED-System (Abb. 2.3), wie es von Lang et al. entwickelt wurde /182,183/.

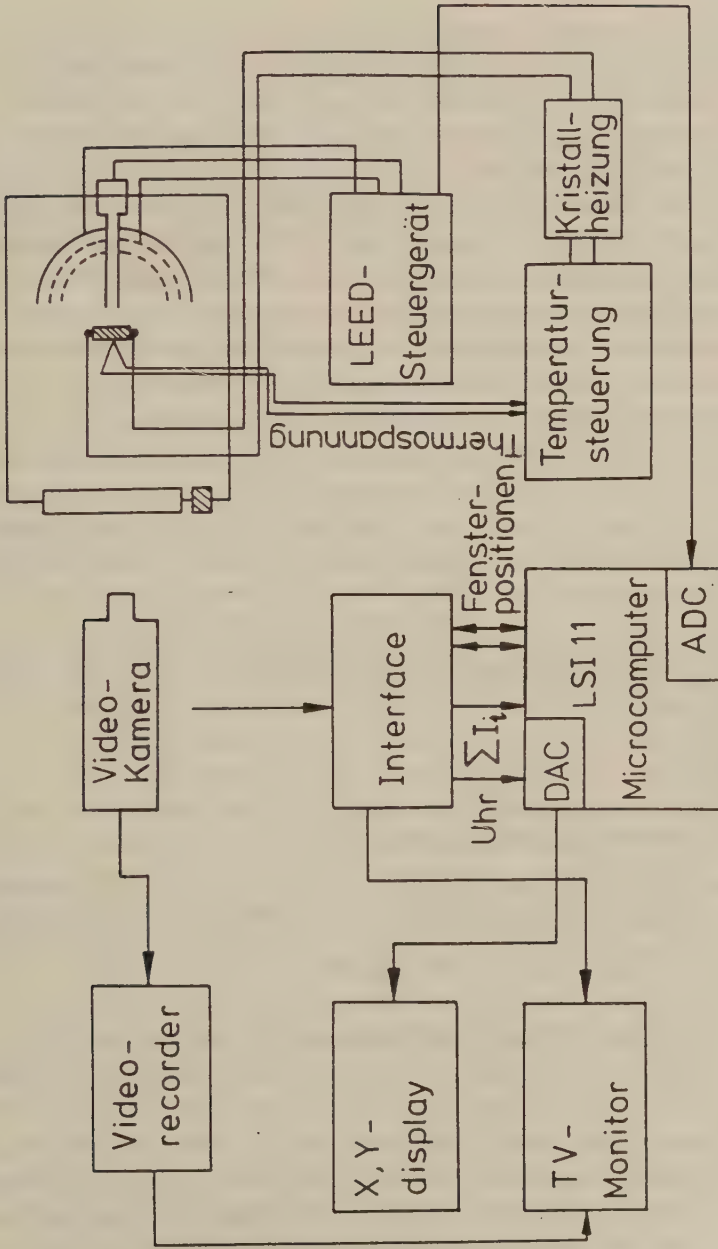


Abb. 2.3 Schema des verwendeten Video-LEED-Systems

Eine detaillierte Beschreibung von Funktionsweise, Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens findet sich z.B. in /143/. Im Unterschied zu den bisherigen Messungen /141 - 144, 166/ wurde eine neue Version des von J. Behm erstellten Meßprogramms verwendet, die den Untergrund unter- und oberhalb jedes Fensters ebenfalls aufnahm und abspeicherte. Die Auswerte- und Plotroutinen von M. P. Cox wurden dahingehend modifiziert, daß eine automatische Untergrundsubtraktion ebenso möglich wurde wie die Betrachtung der Änderung der Untergrundintensität. Dadurch kann etwa die Entstehung von Streifen in einer Richtung des reziproken Gitters einfach durch Kippen der Kamera um 90^0 erfaßt werden.

Für die in-situ-Untersuchungen bei relativ hohem Druck (10^{-4} Torr) wurde ein Iridiumfilament mit durch Kathodophorese /184/ erzeugtem Thoriumüberzug verwendet. Dessen Herstellung und Handhabung wurde an anderer Stelle beschrieben /166, 178/.

Die Scanning-LEED-Methode zum Nachweis dynamischer räumlicher Strukturen ist in /142, 143, 166/ dargestellt (vgl. auch /185/).

2.6 Messung der Austrittsarbeit

Unter der Austrittsarbeit φ versteht man diejenige Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Elektron vom Fermi-niveau in das Kontinuum des Vakuums zu befördern /186/.

Durch Adsorption wird die Austrittsarbeit beeinflusst, wobei die Änderung $\Delta\varphi$ nach der klassischen Elektrostatik dem Dipolmoment der Adsorbatschicht proportional ist. φ nimmt zu (ab), wenn das negative (positive) Ende des Dipols von der Oberfläche weg orientiert ist. $\Delta\varphi$ kann als Monitor für die Adsorbatbedeckung dienen. Für quantitative Messungen ist jedoch eine Korrelation mit Verfahren zu Absolutbestimmung des Bedeckungsgrades θ erforderlich. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das Dipolmoment pro adsorbiertem Teilchen im allgemeinen von θ abhängt /122/.

Es existieren eine Reihe von Verfahren zur Bestimmung von φ bzw. $\Delta\varphi$ /122, 187 - 191/. In der vorliegenden Arbeit wurde die Schwingkondensatormethode nach Kelvin /192/ mit einer inerten Referenzelektrode aus oxidiertem Tantaldraht /143/ und einer selbstkompensierenden Schaltung mit Lock-in-Verstärker /193/ eingesetzt. Eine schematische Zeichnung eines Kelvin-Schwingers findet sich in /139/, das Schaltbild des verwendeten Aufbaus ist in /166/ dargestellt.

Bei Abschirmung von Störfeldern und schmalbandiger Betriebsweise des Lock-in-Verstärkers /166/ konnte eine Genauigkeit von bis zu 1 mV erreicht werden. Häufig war jedoch eine weitere Unterdrückung hochfrequenten Rauschens durch Dämpfen des verwendeten Schreibers, Vermittlung der Datenpunkte im digitalen Voltmeter oder Glätten der erhaltenen Zeitserien (Abschnitt 3) erforderlich. Insbesondere tageszeitabhängige Störungen im Stromnetz, die möglicherweise mit dem Betrieb eines gepulsten Lasers in der Nähe zusammenhingen, waren gelegentlich schwer zu filtern.

Die beschriebene Methode stellte das Verfahren der Wahl zum Auffinden von Oszillationen, Festlegen der Bedingungen und zur systematischen Untersuchung der Phänomenologie (auch bei Anwendung externer periodischer Störungen) dar, weil es empfindlich auf jede Bedeckungsänderung reagiert, die Oberfläche nicht, wie andere Verfahren, durch Elektronenbeschuß beeinflusst und von UHV-Bedingungen bis hin zu den höchsten verwendeten Drücken (ca. 10^{-3} Torr) anwendbar ist.

3. Datenverarbeitung

Bei Messung der Austrittsarbeit wurde diese routinemäßig auf einem 2-Kanal-Schreiber (W+W 1200) aufgezeichnet, wobei der zweite Eingang je nach Bedarf zur Registrierung des Gesamtdrucks, der Temperatur oder des QMS-Signals zur Verfügung stand.

$\Delta\varphi$ wurde außerdem mit Hilfe eines digitalen Multimeters (195A, Keithley) über den IEEE-488-Bus auf einen Computer übertragen. Das DMM erreichte bei der erforderlichen Auflösung ($4 \frac{1}{2}$ Dezimalstellen bei einem Meßbereich von 2 V, i.e. ca. 0.1 mV) eine Übertragungsrate von 400 Datenpunkten pro Minute. Je nach der Geschwindigkeit, mit der sich $\Delta\varphi$ bei einer Messung änderte, wurde das Signal im DMM 2- bis 16mal vorgemittelt, wobei sich die Akquisitionsrate bei Mittelung über 2 n auf $400/n$ Punkte pro Minute verminderte. (Das exakte Zeitraster wurde mit der internen Uhr des Computers mitgestoppt.)

Es standen zwei Mikrocomputer (Commodore 8296 D) zur Verfügung, von denen einer mit hochauflösender Graphik (512 x 256 Bildpunkte), der andere mit einem Pascal-Compiler ausgerüstet war. Da letzterer jedoch nur 32 K RAM unterstützte, wurde der größte Teil der Software in BASIC geschrieben, wobei 64 K Speicherplatz frei verfügbar waren. Zur Peripherie gehörten zwei Matrixdrucker (MPP 1361, Commodore) sowie ein x-y-Plotter (YEW 1000).

Die gespeicherten Datenfiles wurden vor der weiteren Auswertung graphisch dargestellt, auf Ausreißer getestet, die gegebenenfalls eliminiert wurden, und, falls erforderlich, nach einem einfachen binomialen Verfahren geglättet.

Gelegentlich traten in den Meßreihen infolge von Driften der Bedingungen bzw. langsamer Vergiftung des Katalysators durch Pumpenöl oder unreine Reaktanten Trends auf. Auf spezielle Trendtests konnte trotzdem verzichtet werden, da systematische Änderungen schon an der Schreiberaufzeichnung zu erkennen waren.

Zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung von Zeitserien existieren eine Reihe von Verfahren /194 - 196/, von denen die im folgenden beschriebenen zur Anwendung kamen (vgl. Abb. 3.1 und Tabelle 3.1)

Zur Auffindung versteckter Periodizitäten in zufälligen Daten bzw. Herausfiltern der periodischen Komponenten deterministischer Vorgänge mit überlagertem Rauschen dient die Spektralanalyse /196, 197/. Diese ergibt für diskrete Zeitreihen aus n äquidistanten Punkten x_t sinnvolle Daten bis zur sog. Nyquist-Frequenz $\omega_{n/2}$:

$$x_t = m + \sum_{k=1}^{n/2} (a_k \cdot \cos \omega_k t + b_k \cdot \sin \omega_k t)$$

für $t = 1, 2, \dots, n$
mit $\omega_k = 2\pi k/n$

$$m = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n x_t \quad (\text{arithmetisches Mittel})$$

Zur Interpretation wurde die quadratische Fourier-Intensität $I_k = a_k^2 + b_k^2$ herangezogen. Die Berechnung erfolgte nach einem gängigen FFT-Algorithmus (fast Fourier transform) /198/.

Insbesondere bei unregelmäßigen Zeitserien lieferte die FFT-Analyse unzuverlässige Intensitätsverteilungen, die bei relativ wenig Daten u.U. von einer Verschiebung des Anfangs- und/oder Endwertes abhingen. Die Untersuchung periodischer Vorgänge war weniger kritisch; für quantitative Aussagen war es trotzdem zweckmäßig, über mehrere benachbarte Frequenzen zu summieren.

Als Maß für die Amplitude fand bei sonst gleichem Erscheinungsbild der Oszillationen in einigen Fällen die Varianz V Verwendung /199, 200/, die entweder direkt oder aus der Fourier-Transformation berechnet wurde:

$$V = \frac{1}{n-1} \left[\sum_t (x_t)^2 - \frac{1}{n} \left(\sum x_t \right)^2 \right] = \frac{2}{n-1} \sum_k (a_k^2 + b_k^2)$$

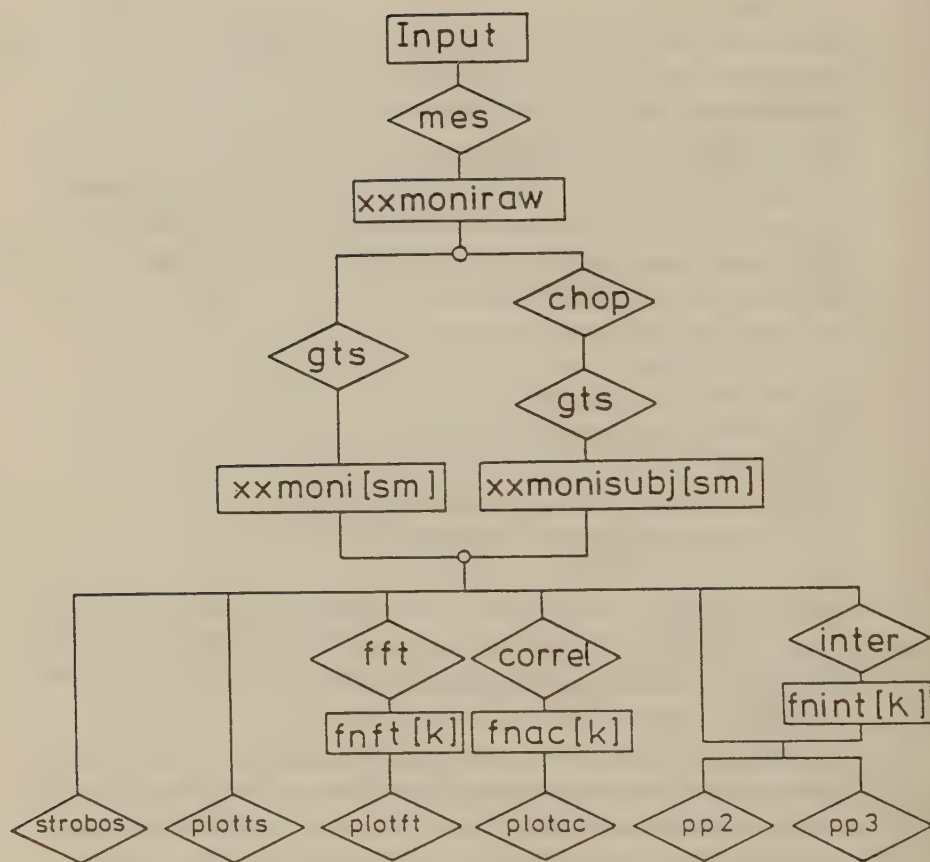


Abb. 3.1 Flußdiagramm zur Auswertung der $\Delta\varphi$ -Oszillationen. Bei der Bezeichnung der Datenfiles bedeuten xx: Tag; mon: Monat; i, j, k: laufende Nummern. Im unteren Teil wurde die Benennung mit fn abgekürzt; sub, ft, ac und int wurden an den Filenamen zur Kennzeichnung der vorangegangenen Prozedur angehängt. (Programme s. Tab. 3.1)

Tabelle 3.1 Verwendete Programme

Bezeichnung	Aktion
mes	Lesen und Speichern der Daten, Messen der Zeitskala
chop	Zerlegen überlanger Datenfiles
gts	Graphische Darstellung, Ausreißer, Glätten
fft	Fourier-Transformation und Varianz
correl	Berechnung der Autokorrelationsfunktion
inter	nichtlineare Interpolation
plot..	verschiedene Plotprogramme für Zeitserie, Spektrum bzw. Korrelogramm
strobos	stroboskopische Plots
pp2, pp3	Phasenporträt in 2, 3 Dimensionen

Ein wichtiges Hilfsmittel zum Auffinden von Langzeitordnung in einer Zeitserie stellt das Korrelogramm (Auftragung der Autokorrelation r_1 gegen die Zeitverschiebung 1) dar:

$$r_1 = c_1 / c_0$$

$$\text{mit } c_1 = \frac{1}{n-1} \sum_{t=1}^{n-1} (x_t - m) (x_{t+1} - m) \quad (\text{Autokovarianz})$$

Eine Abnahme der Autokorrelation mit 1 bedeutet einen Verlust an Information über den früheren Zustand des Systems /201, 202/ und ist daher ein qualitativer Hinweis auf chaotisches Verhalten /203, 204/.

Das dynamische Verhalten eines Systems mit n unabhängigen Variablen kann durch eine Trajektorie in einem n -dimensionalen Phasenraum (bzw. durch Projektion in einen Raum kleinerer Dimension) übersichtlich dargestellt werden /26, 205, 206/. Meist wird bei experimentellen Arbeiten jedoch nur eine einzige Größe x als Funktion der Zeit t gemessen. In solchen Fällen wird ein zeitfreies Phasenporträt durch Antragen von $x(t)$, $\frac{dx}{dt}(t)$, ..., $d^{n-1}x/dt^{(n-1)}(t)$ oder $x(t)$, $x(t+\tau)$, ..., $x(t + (n-1)\tau)$ gewonnen /207, 208/.

wobei T eine wählbare Zeitverschiebung bedeutet. Diese Verfahren können außer zum Nachweis von Grenzzyklen z.B. zur Darstellung von Transientenverhalten verwendet werden, dienen jedoch vor allem der Veranschaulichung seltener (chaotischer) Attraktoren /209, 210/. In der vorliegenden Arbeit wurde wegen der einfachen Programmierung die Darstellung über Zeitverschiebungen gewählt. Die graphische Darstellung und die in einigen Fällen erforderliche Interpolation erfolgten nach /211, 212/.

Die zur Auswertung periodisch gestörter Vorgänge verwendete stroboskopische Methode ist in Abschnitt 9.1.2 beschrieben.

4. Wechselwirkung von Pt(110) mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff

4.1 Einleitung und Literaturübersicht

Die Pt(110)-Fläche weist im unbedeckten Zustand eine 1×2 -Rekonstruktion auf /133/. Die Frage nach der Natur dieser Rekonstruktion löste eine Kontroverse aus, da der LEED-Befund, der ein missing-row-Modell favorisierte /133, 134, 213/, den niedrigen Übergangstemperaturen, die mit dem erforderlichen Massentransport nicht übereinstimmten, zu widersprechen schien /214/. RBS-Untersuchungen konnten keine Entscheidung zwischen den vorgeschlagenen Strukturen treffen /215 - 218/. Schließlich wurde das missing-row-Modell mit den Untersuchungen zur Oberflächendiffusion /219 - 223/ in Einklang gebracht durch die Annahme, daß die bei Aufhebung der Rekonstruktion im LEED sichtbare 1×1 -Struktur von der zweitobersten Platinschicht herrührt, während die Oberflächenschicht ungeordnet ist /135/. Direkte Beobachtung durch Tunnel- bzw. Feldionenmikroskopie bestätigte diese Auffassung /224, 136/. Analoge 1×2 -missing-row-Strukturen wurden auch auf Au(110) und Ir(110) aufgefunden /225, 226/.

Die Aktivierungsenergie des $1 \times 1 \rightarrow 1 \times 2$ -Übergangs ist nicht genau bekannt, liegt jedoch sehr niedrig, da diese Umwandlung schon bei Raumtemperatur vonstatten geht /228/.

Durch Adsorption von CO, H₂ oder NO wird die 1×2 -Rekonstruktion aufgehoben /135, 215, 227 - 231/, während chemisorbierter Sauerstoff keinen Einfluß auf den Phasenübergang hat, d.h. weder die Rekonstruktion der 1×1 -Phase bewirkt, noch die 1×2 destabilisiert /227, 228, 232/.

Neben den bereits genannten Arbeiten wurden zahlreiche weitere Untersuchungen von verschiedenen Autoren zur Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid /233 - 241/ und Sauerstoff /242 - 246/ auf Pt(110) durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher nur einige Aspekte dieser Phänomene reproduziert (Abschnitte 4.2 und 4.3), etwa wo sich Diskrepanzen in den Literaturwerten zeigten. Mehr Wert wurde auf das Verhalten des Systems in Anwesenheit beider Gase gelegt, soweit es zum Verständnis der Oszillationen beitragen kann (Abschnitt 4.4).

4.2 Wechselwirkung von Pt(110) mit CO

4.2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie und Adsorptionskinetik

Bei der Adsorption von CO an Pt(110) wird die Rekonstruktion der Oberfläche aufgehoben. Es entsteht eine CO-1x1-Struktur, wobei die 1x2-spots allmählich schwächer werden und bei einer Bedeckung von 0.5 vollständig verschwinden /215, 227, 231, 240/. Erst nach kurzem Tempern in CO-Atmosphäre ordnet sich die Adsorbatschicht zu einer 2x1p1g1-Struktur /247/, die schon wenig unterhalb der Sättigungsbedeckung verschwindet /240/ (vgl. Abb. 4.1).

Bei niedriger Belegung ergab sich ein, bei höherer zwei sich überlappende Desorptionspeaks (α und β /230/). Der Desorptionsvorgang dürfte erster Ordnung sein. Zwar verschiebt sich die Temperatur des Maximums des β -Zustandes etwas mit steigender Bedeckung, doch kann dies durch Vorliegen eines precursor-Zustandes /122/ oder repulsive Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle /235/ zustande kommen.

Die Lage der Desorptionsmaxima wurde zu (441 ± 10) und (530 ± 5) K bestimmt. Die Auswertung nach der Redhead-Gleichung:

$$\frac{E_d}{RT} - \frac{k_d T}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) = 0 \quad /122/$$

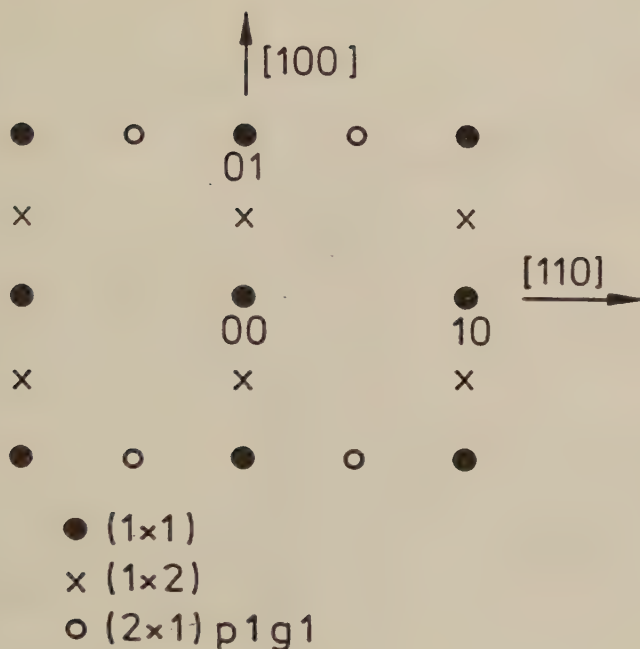


Abb. 4.1 LEED-spots von Pt(110)

ergab bei der verwendeten Heizgeschwindigkeit $\beta = 11 \text{ Ks}^{-1}$ und einem präexponentiellen Faktor von $6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (MBRS-Messung /235/) Desorptionsenergien E_d von (30 ± 1) bzw. $(39 \pm 1) \text{ kcal/mol}$.

Abb. 4.3a zeigt die Auftragung der durch Integration der Desorptionsspektren erhaltenen Bedeckung gegen die Dosis. Annahme einer Sättigungsbdeckung von $1/229 - 231, 236/$ ergibt einen Anfangshaftkoeffizienten s_0 von ebenfalls 1. Durch graphische Differentiation wurde die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung erhalten (Abb. 4.3b). Offensichtlich spielt ein precursor-Zustand eine Rolle. Dieser kann durch den von Gasser und Smith /248/ vorgeschlagenen Beweglichkeitsparameter ξ beschrieben werden, welcher der mittleren Anzahl von Adsorptionsplätzen

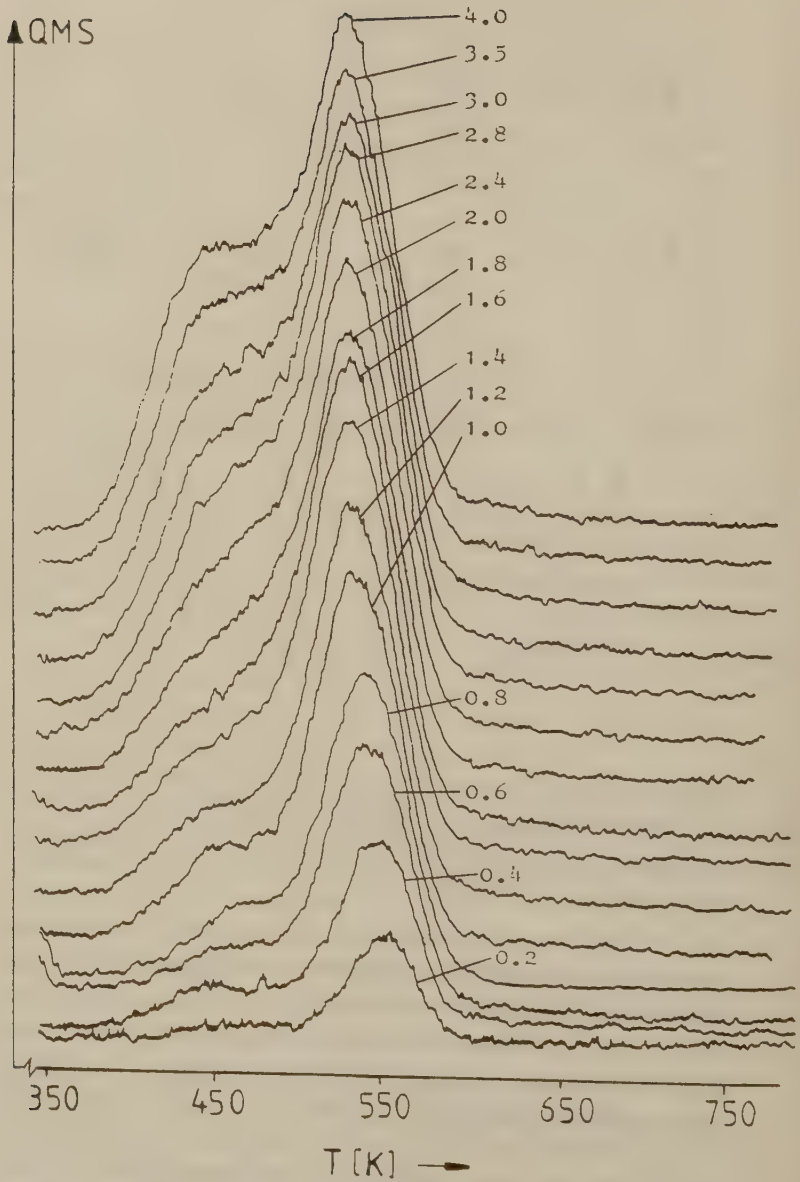


Abb. 4.2 TD-Spektren von CO/Pt(110), Expositionen
in Langmuir

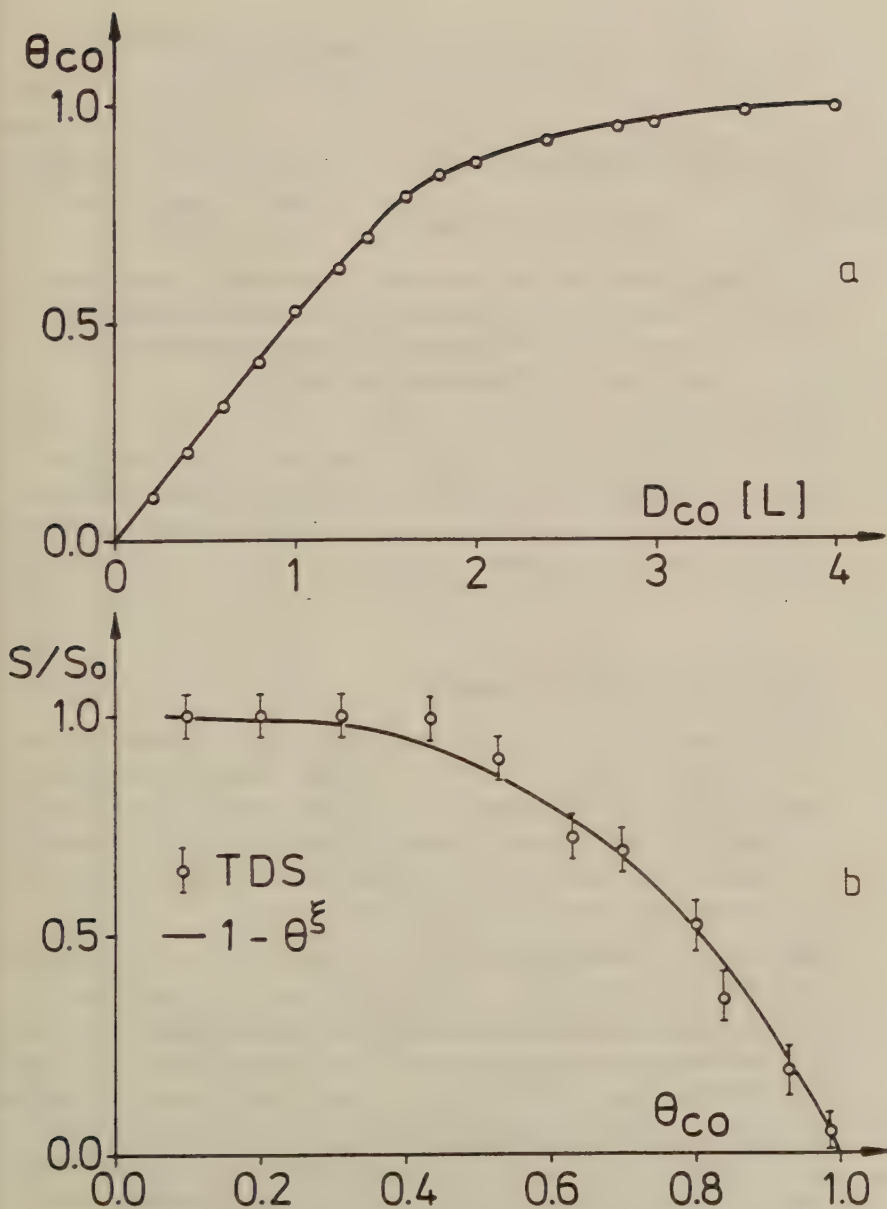


Abb. 4.3 Bedeckung gegen Dosis (a) und Haftkoeffizient als Funktion der Bedeckung (b) für CO/Pt(110)

entspricht, die ein precursor "ausprobiert", ehe er desorbiert:

$$\frac{s}{s_0} = 1 - \theta^{\xi}$$

Eine andere Möglichkeit liefert das Kisliuk-Modell /122,

$$249, 250/: \frac{s}{s_0} = \left(1 + \frac{\theta K}{1-\theta}\right)^{-1}$$

Kurvenanpassung der vorliegenden experimentellen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab im ersten Fall $\xi = 3.5 \pm 0.5$ (vgl. /231/), im zweiten $K \sim 0.2$ (bei deutlich schlechterem Fit).

Die Adsorptionskinetik von CO an Pt(110) läßt sich somit am besten nach Gasser und Smith mit Beweglichkeitsparametern zwischen 3 und 4 beschreiben. Ein Einfluß der Rekonstruktion (etwa Knicks in den Kurven in Abb. 4.3) konnte nicht festgestellt werden.

4.2.2 Gleichgewichtsmessungen

Adsorption von CO bewirkte Austrittsarbeitserhöhungen von 100 - 150 mV (vgl. /231/. Die relativ große Unsicherheit ergab sich wegen schlechter Reproduzierbarkeit der Austrittsarbeit der reinen Fläche. Nach Tempern in CO-Ambiente nahm $\Delta\phi$ geringfügig (5 - 10 mV) ab unter gleichzeitiger Ausbildung der $2 \times 1 p1g1$ -Überstruktur.

Während langsamen Aufheizens bei konstantem CO-Druck durchlief $\Delta\phi$ nacheinander ein Maximum und ein Minimum, um schließlich einen konstanten Endwert anzunehmen (Abb. 4.4). Die Extrema verschoben sich mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen. Bei (nicht zu schnellem) Abkühlen liefen die Kurven ohne Hystereseeffekte in sich zurück. In gleicher Vorgehensweise wurden die Temperaturen beim Erscheinen und Verschwinden der 1×2 -spots in Abhängigkeit von P_{CO} durch visuelle Inspektion des LEED-Bildes gemessen.

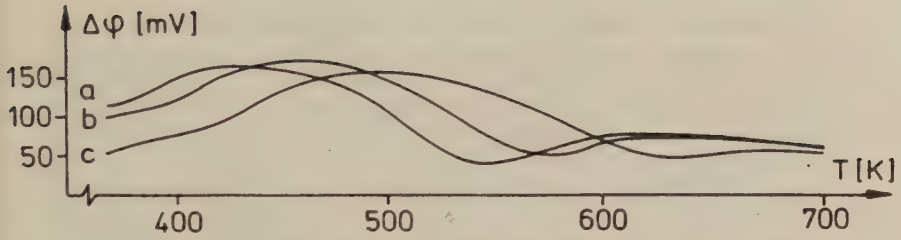


Abb. 4.4 Änderung der Austrittsarbeit bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung des Kristalls in 0.53 (a), 5 (b) und 50 Torr CO (c)

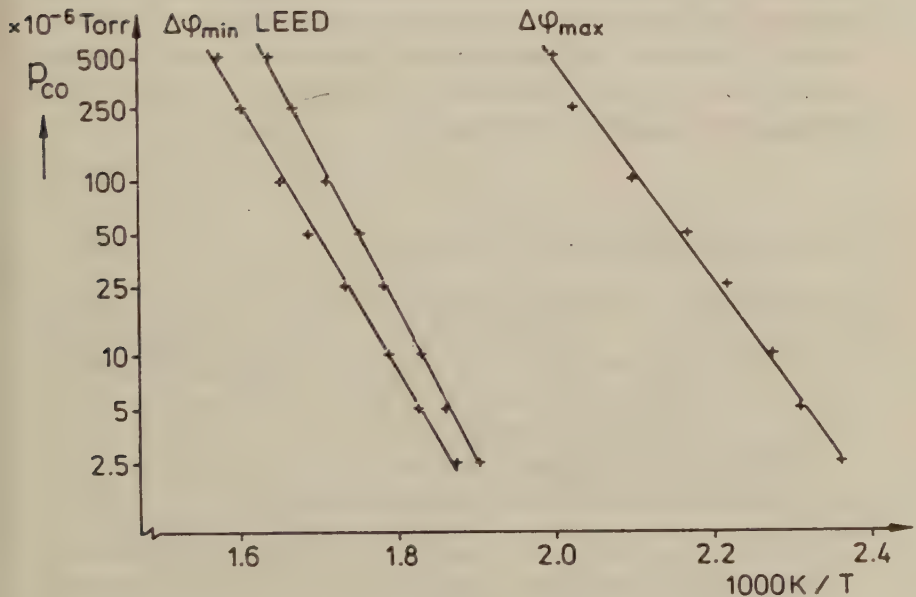


Abb. 4.5 Auftauchen (Verschwinden) der (1x2)-Reflexe und Lage der $\Delta\phi$ -Extrema (vgl. Abb. 4.4) bei Heizen (Kühlen) in CO-Ambiente in einer $\ln p_{CO}$ vs. $1/T$ Darstellung

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.5 zusammengestellt.

Es wurde nun angenommen, daß die Austrittsarbeit letztlich ausschließlich von der CO-Bedeckung abhängt. Offensichtlich spielt der Phasenübergang ebenfalls eine Rolle, doch wird das Ausmaß der Rekonstruktion wiederum durch die Adsorbatbelegung festgelegt /231/. Somit können die in Abb. 4.5 dargestellten Kurven als Isostere aufgefaßt werden. Da das Verschwinden der 1x2-Struktur mit einer CO-Bedeckung von 0.5 zusammenfällt, stellt diese Kurve die Isostere für $\theta = 0.5$ dar. Die Bedeckung in den $\Delta\varphi$ -Extrema ist unbekannt, muß jedoch im Maximum über, im Minimum unter diesem Wert liegen. Die Auswertung der Daten durch lineare Regression (Tabelle 4.1) ergab recht gute Übereinstimmung mit den durch TDS erhaltenen Ergebnissen. Die aus den LEED-Messungen bestimmte Adsorptionswärme von ca. 40 kcal/mol erscheint im Vergleich zu den etwa 35 ($\Delta\varphi$ -Minimum) als zu hoch. Die obige Annahme von Isosteren ist somit nur näherungsweise gerechtfertigt.

4.2.3 Zusammenfassung

Die wichtigsten Daten zur Wechselwirkung von CO mit Pt(110) sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Bei Werten, die sich auf die vorliegende Arbeit beziehen, ist anstelle eines Literaturzitats der entsprechende Abschnitt (z.B. A. 4.2.1) angegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Resultate auf gleiche Einheiten umgerechnet; dabei wurde 1 Monolage (ML) = $0.94 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ gesetzt /229/.

Die z.T. auf unterschiedlichen Methoden beruhenden Werte stimmen (mit Ausnahme derjenigen aus /234/) im Rahmen der Meßgenauigkeit befriedigend überein. (Die Diskrepanz zwischen den aus der Kurvenform des Desorptionsspektrums und MBRS gewonnenen Zahlen in /235/ ist dort erklärt).

Bei den TDS-Untersuchungen in /230/ und /231/ wurden die Desorptionsenergien mit dem geschätzten präexponentiellen Faktor von 10^{13} s^{-1} bzw. gar nicht bestimmt. Die berechneten Werte unter Zugrundelegen von $6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ /235/, der auch mit den vorliegenden $\Delta\varphi$ -Resultaten in Einklang steht, sind in Klammern angegeben und passen gut ins Bild.

Die TD-Spektren wurden von Bare et al. /240/ durch ein Rekonstruktions-Desorptions-Modell erklärt, wobei die Differenz $E_d^\beta - E_d^\alpha$ der Stabilisierungsenergie der Pt(110)-1x1-Fläche durch CO-Adsorption entspricht /240/. Interessant ist, daß in diesem Zusammenhang neben leicht verkipptem, endständigen CO durch Schwingungsspektroskopie (HREELS, RAIRS) und ARUPS zwischen $0.5 < \theta \leq 0.9$ auch eine senkrecht stehende, verbrückte Spezies nachgewiesen wurde, welche etwas schwächer gebunden ist /240, 252, 147/.

Es bleibt festzuhalten, daß die isostere Adsorptionswärme von CO oberhalb $\theta = 0.5$ (d.h. nach erfolgtem Phasenübergang) abnimmt /215/.

Tabelle 4.1 Zusammenfassung CO/Pt(110)

Messung		Methode	Literatur
1. Haftkoeffizient s_0	1	TDS	/230, 233, A.4.2.1/
	0.64	TDS	/234/
	0.7	MBRS	/235/
	0.8	TDS	/231, 235/
	1	NMA	/215/
2. Precursor-Kinetik			
nach Gasser	$x = 4$	TDS	/230/
	$x = 3.5 \pm 0.5$	TDS	/A.4.2.1/
nach Kisliuk	$K \sim 0.2$	TDS	/A.4.2.1/
$s = s_0$ bis $\theta = 0.5$		NMA	/215/
dann lineare Abnahme			
$s = s_0$ bis $\theta = 0.3$		TDS	/235/

Tabelle 4.1 Zusammenfassung CO/Pt(110) (Forts.)

Messung	Methode		Literatur
3. Sättigungsbedeckung $\Theta_{\max}$	1	LEED	/230, 231, 247/
	1	NMA	/215, 229, 236/
4. Desorptionskinetik, Adsorptionswärmen			
$k_d [\text{sec}^{-1}]$	$E_d [\text{kcal/mol}]$		
6×10^{14}	35.4	MBRS	/235/
10^{10}	25	TDS-lineshape	/235/
$\stackrel{\text{def}}{=} 10^{13} (6 \times 10^{14})$	25 (28.5) α	$T_m = 421 \text{ K}$	TDS, 13 K/s /230/
	31 (35) β	$T_m = 513 \text{ K}$	
$\stackrel{\text{def}}{=} 10^{13}$	19.8 α	TDS	/234/
	26 β		
1.8×10^{13}	30	Fitparameter Reaktionsmodell	/251/
-	32 ± 1	$\Theta \sim 1$, LEED $2 \times 1 \text{ p}1 \text{ g}1 = 1 \times 1$	/230, 231/
(6×10^{14})	(29.9) α	$T_m = 425 \text{ K}$	TDS, 4 K/s /231/
	(40.4) β	$T_m = 530 \text{ K}$	
-	38 ± 4	$0.2 < \Theta < 0.5$	NMA /215/
-	33 ± 4	$\Theta \sim 0.6$	
-	32 ± 3	$\Theta \sim 0.8$	
(6×10^{14})	$30 \pm 1 \alpha$	TDS, 11 K/s	/A.4.2.1/
	$39 \pm 1 \beta$		
$10^{14} - 10^{15}$	29 ± 2	$\Theta > 0.5$	$\Delta \varphi$ /A.4.2.2/
	35 ± 2	$\Theta < 0.5$	
$\sim 10^{16}$	40 ± 2	$\Theta \sim 0.5$ LEED $1 \times 2 \rightleftharpoons 1 \times 1$	/A.4.2.2/
-	41 ± 6	$\Theta \sim 0.5$ Oszillationsgrenze	/A.5.2/

Tabelle 4.1 Zusammenfassung CO/Pt(110) (Forts.)

Messung	Methode	Literatur
5. Phasenübergang $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ (LEED)		
vollständig bei $\theta = 0.5$	NMA	/215, 229/
	TDS	/227/
	TDS, HREELS, ARUPS	/231, 240/
6. $\Delta\varphi$ -Änderung [mV]		
150 ± 50	RF-Methode	/230/
100 - 150	Kelvin-Methode	/A.4.2.2/

4.3 Wechselwirkung von Pt(110) mit Sauerstoff

Sauerstoff adsorbiert dissoziativ auf Pt(110)- 1×2 bei Raumtemperatur und darunter, bis zu einer Sättigungsbedeckung von etwa 0.35 /227, 228, 246/, bei erhöhter Temperatur wird mehr Sauerstoff aufgenommen. Die 1×2 -Periodizität wird von adsorbiertem O nicht beeinflusst, jedoch ist der maximale Bedeckungsgrad auf der bei niedrigen Temperaturen herstellbaren metastabilen 1×1 mit 0.8 wesentlich größer als unter gleichen Bedingungen auf der 1×2 -Struktur /228/.

Im untersuchten Bereich zwischen 350 und 600 K führte die Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff zu einer Zunahme der Austrittsarbeit um 800 - 850 mV. Messungen in Abhängigkeit von der Dosis stießen auf experimentelle Schwierigkeiten, da adsorbierter Sauerstoff durch Restgas bzw. in der Kammer adsorbiertes CO langsam abreagiert wurde. (Im Massenspektrum war erkennbar, daß der CO-Partialdruck nach Einlaß von O_2 zunächst etwas zunahm). Daher war auch eine direkte (d.h. punktweise unmittelbar nacheinander gemessene)

Korrelation zwischen Austrittsarbeit und Bedeckung (bestimmt durch AES) nicht möglich. Vielmehr wurde die Adsorption von Sauerstoff bei konstantem Druck mit beiden Methoden verfolgt. Auch bei dieser Vorgehensweise wurden quantitativ reproduzierbare Kurven erst erhalten, nachdem die Kammer ausgeheizt und eine Woche lang ausschließlich Sauerstoff eingelassen worden war. Um den Einfluß des Restgases vernachlässigen zu können, sollte p_{O_2} groß gegenüber dem Restdruck (3×10^{-10} Torr) sein. Andererseits erforderte eine genaue Untersuchung der Adsorption bei (noch) niedriger Bedeckung einen möglichst kleinen Druck. Als Kompromiß wurde 1×10^{-8} Torr O_2 eingestellt. Das Intensitätsverhältnis der Auger-Signale bei 512 und 237 eV diente nach [232] als Maß für den Bedeckungsgrad (Abb. 4.6 und 4.7)

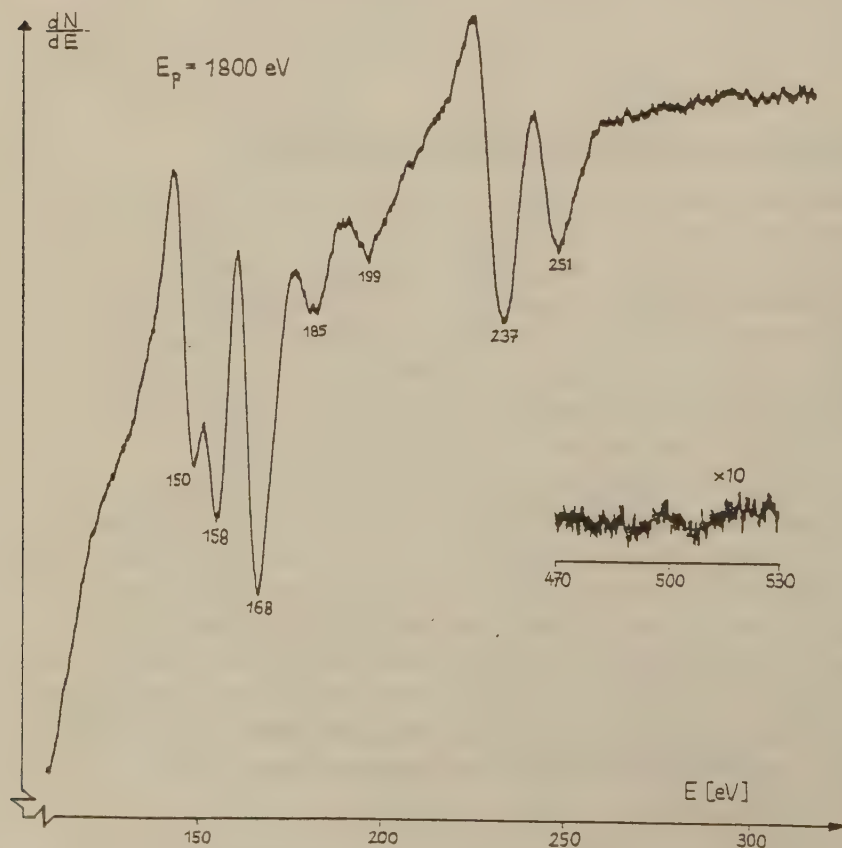


Abb. 4.6 Auger-Spektrum der reinen Pt(110)-Fläche

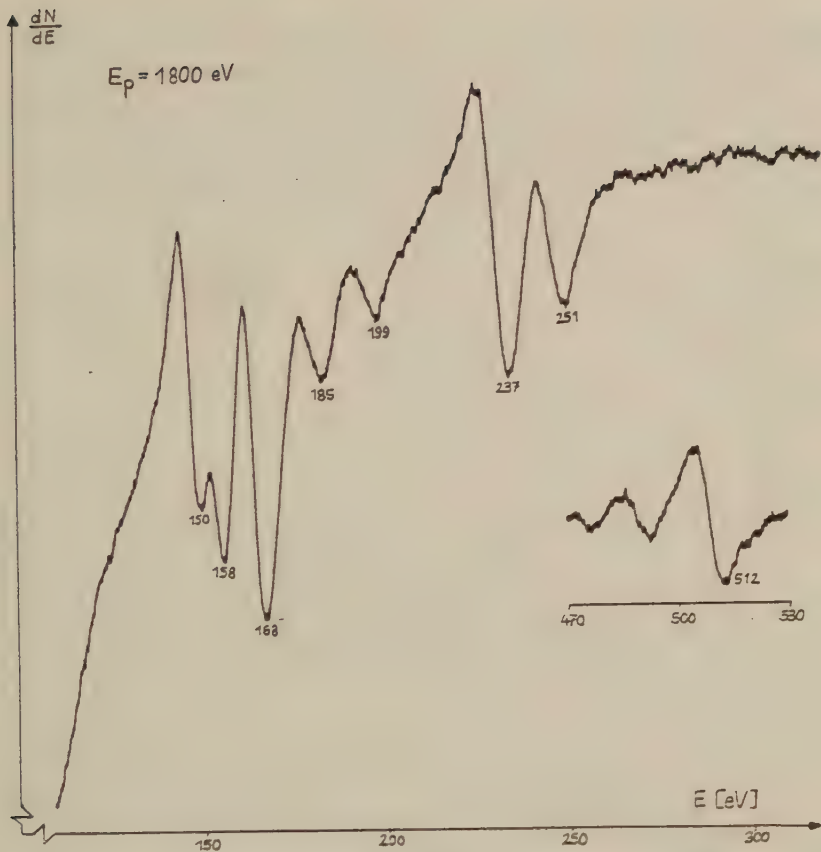


Abb. 4.7 Auger-Spektrum der sauerstoffgesättigten Pt(110)-Fläche

Da der Elektronenstrahl zu merklicher Desorption führte, wurde die Intensität des Pt-Peaks nur zu Beginn und einige Male gegen Ende der Messung registriert. Dazwischen wurde lediglich über den Sauerstoff-Peak gescannt und danach die Auger-Kanone sofort ausgeschaltet.

Die bei 500 K erhaltenen Kurven sind in Abb. 4.8 und 4.9 dargestellt. Ihr Verlauf ist sehr ähnlich; jedoch nimmt die Austrittsarbeit bei niedriger Dosis etwas steiler zu,

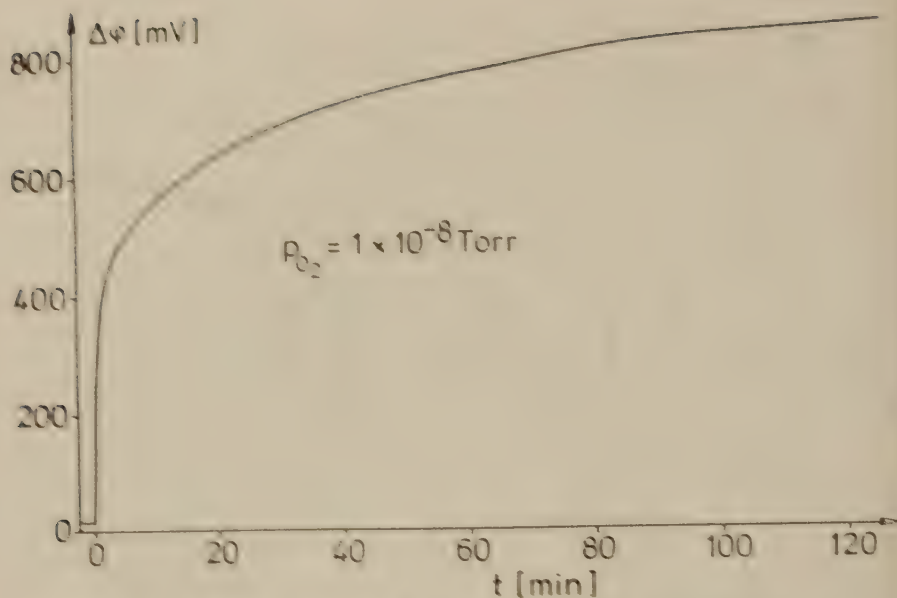


Abb. 4.8 Zunahme der Austrittsarbeit nach Einstellung von p_{O_2} zur Zeit $t=0$ ($T=500 \text{ K}$).

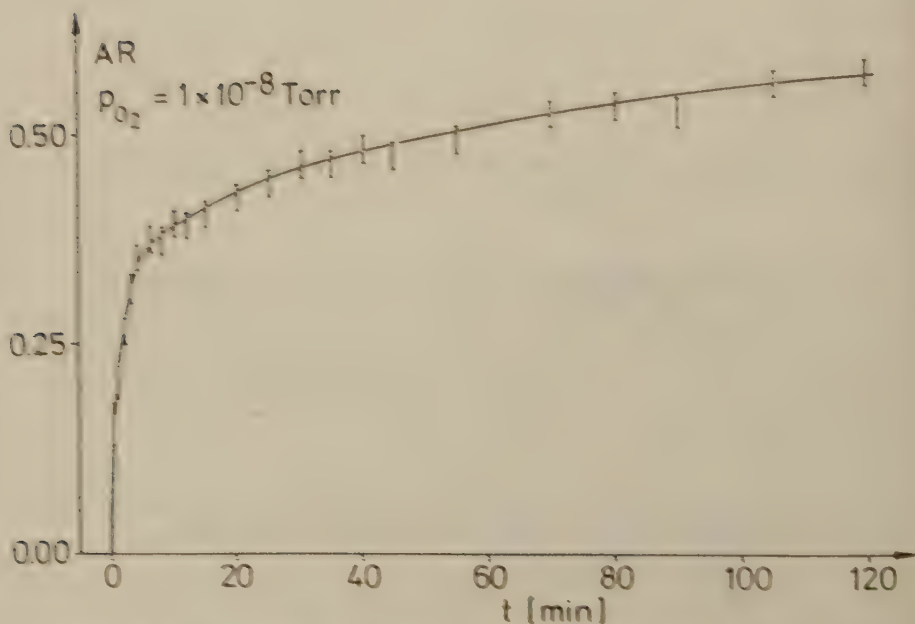


Abb. 4.9 Zunahme des Auger-Signals (wie Abb. 4.8)

worauf die Abflachung bei mittleren Werten stärker ausfällt, während die Kurven zu hohen Dosen strikt gleichartig verlaufen. Die Korrelation zwischen $\Delta\varphi$ und Bedeckung (Abb. 4.10) ist allerdings für niedriges θ auf Grund der wenigen durchführbaren Auger-Messungen ziemlich unsicher.

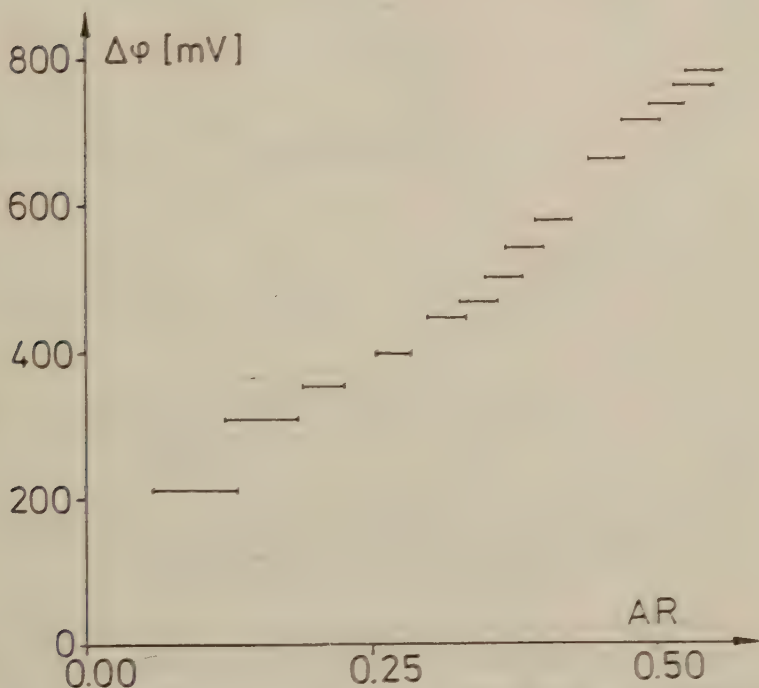


Abb. 4.10 Austrittsarbeit von Pt(110) in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung (Auger-Verhältnis) bei 500 K

Die Bestimmung des Haftkoeffizienten als Funktion der Bedeckung (Abb. 4.11) spricht in Übereinstimmung mit [232, 246] für eine quadratische Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von der Zahl der zur Verfügung stehenden Plätze:

$$\frac{s}{s_0} = \left(1 - \frac{\theta}{\theta_{\max}}\right)^2$$

Die gestrichelte Kurve in Abb. 4.11 wurde (nach Dehnung der Abszisse) durch graphische Differentiation der $\Delta\varphi$ -Messung in Abb. 4.8 erhalten. Der abweichende Kurvenverlauf erklärt sich dadurch, daß sich die Austrittsarbeit nicht über den gesamten Bereich strikt proportional zur Bedeckung ändert.

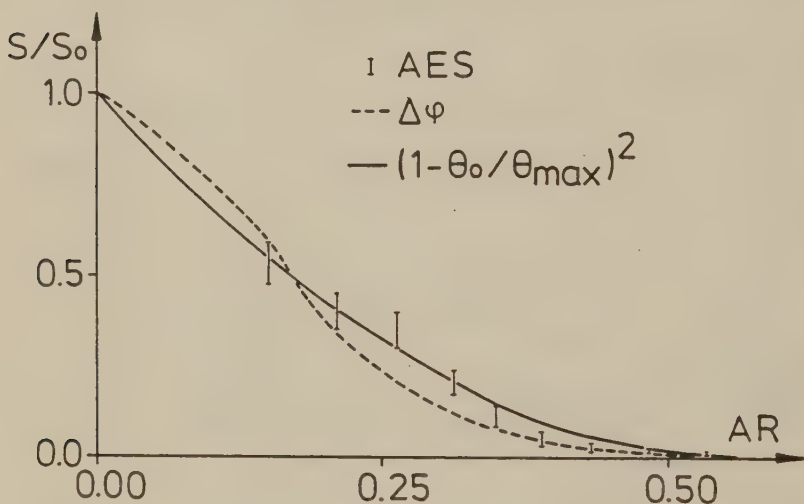


Abb. 4.11 Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von O_2 von der Bedeckung (Auger-Verhältnis)

$\Delta\varphi$ -Messungen bei Sauerstoffdrücken, wie sie für Oszillationsmessungen verwendet wurden ($>10^{-5}$ Torr), ergaben, daß merkliche Desorption erst oberhalb etwa 700 K einsetzte und somit für die weiteren Untersuchungen vernachlässigt werden konnte. Hystereseverhalten wurde dabei praktisch nicht festgestellt; lediglich bei hohen Heiz- und Abkühlgeschwindigkeiten war die Adsorption gegenüber der Desorption etwas verzögert (Abb. 4.12). Aus experimentellen Gründen ("Durchhängen" der Probe) wurde auf Messungen oberhalb 800 K verzichtet.

Im LEED-Bild wurde unter den beschriebenen Bedingungen keine Änderung der Struktur festgestellt. (Der thermische $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ -Übergang findet erst bei ca. 1100 K statt /244/.

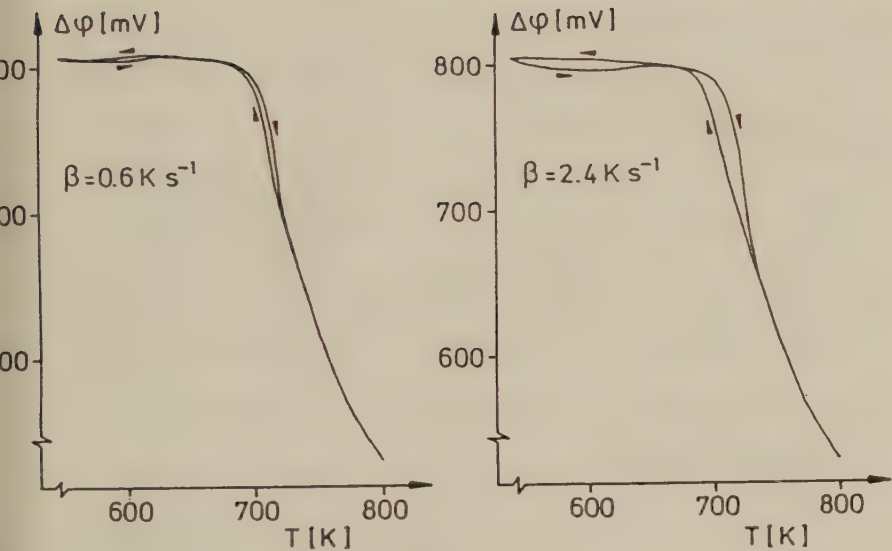


Abb. 4.12 Änderung der Austrittsarbeit bei Aufheizen und Abkühlen in 2×10^{-6} Torr O_2

Die wichtigsten Daten zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Pt(110) sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die meisten Werte stimmen gut miteinander überein.

Der sehr niedrige Anfangshafteffizient aus /232/ fällt etwas aus dem Rahmen, der aus der vorliegenden Arbeit ist ziemlich unsicher. Er wurde aus der ersten Auger-Messung nach Aufdrehen des Sauerstoffventils bestimmt. Unmittelbar danach mußte der Druck erst genau eingeregelt werden, so daß die Dosis zu Beginn schlecht zu schätzen war.

Für die auf der 1×2 -Fläche erreichbare Sauerstoffbedeckung ergaben sich je nach Temperatur unterschiedliche Werte. In der vorliegenden Arbeit wurde bei Sättigung ein Augerverhältnis von ca. 0.5 erhalten (in Übereinstimmung mit /232/). Die übrigen Literaturwerte wurden mit einem CMA gemessen, wobei für Intensitätsverhältnisse von 0.35 bzw. 0.41 Bedeckungen von 0.3 bzw. 0.35 angegeben werden /227, 246/.

Tabelle 4.2 Zusammenfassung $O_2/Pt(110)$

Messung		Methode	Literatur
1. Haftkoeffizient s_o	0.4	AES	/243/
	0.13	TDS/AES	/232/
	0.5	ESD/AES	/246/
	0.3	XPS	/228/
	0.6 ± 0.2	AES	/A.4.3/
2. Adsorptionskinetik $\sim(1 - \frac{\theta}{\theta_{\max}})^2$		TDS, ESD/AES	/232, 246/
		AES	/A.4.3/
3. Sättigungsbedeckung			
$\theta_{\max}(1 \times 2)$ (AR)	0.76 (0.55)	RFA/TDS	/232/
	0.35 (0.41)	CMA	/227/
	0.3 (0.35)	CMA	/246/
	0.8 (0.9)	CMA	/242/
	0.35	XPS	/228/
	0.75 ± 0.1 (0.5 ± 0.05)	RFA	/A.4.3/
$\theta_{\max}(1 \times 1)$	0.8	XPS	/228/
4. Desorption	k_d	E_d	
	$1.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	32 kcal	β_1 TDS /232/
	$6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(29-30) kcal	β_2
	setzt ein $> 700 \text{ K}$, $p_{O_2} = \text{const.}$		$\Delta\varphi$ /A.4.3/
5. Rekonstruktion	kein Einfluß	LEED	/227, 228/
6. $\Delta\varphi$ -Änderung	300 mV	RF-Methode, RT	/228/
	(800-850) mV	Kelvin-Methode	/A.4.3/
		500 K	

Kürzlich wurden CMA-Messungen bei hoher Temperatur (500 K) durchgeführt /242/, die ein Peakverhältnis um 0.9 ergaben, Dies bedeutet, daß die Fläche erst bei $\Theta \approx 0.8$ sättigt.

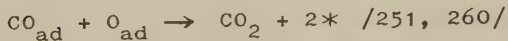
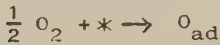
Ein direkter Vergleich der beiden Oberflächenstrukturen ist wegen der raschen Umwandlung der 1x1-Phase nur bei niedriger Temperatur möglich /228/ und spricht dafür, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff auf der 1x1-Phase deutlich erhöht ist. Ähnlich hohe Bedeckung ist auf der rekonstruierten Fläche nur unter drastischeren Bedingungen zu erzielen. Der Unterschied kann jedoch mit den verfügbaren Daten nicht quantifiziert werden.

Die abweichenden Sättigungsbedeckungen erklären auch die im Vergleich zur vorliegenden Arbeit niedrige Austrittsarbeitsänderung bei Raumtemperatur von nur ca. 300 mV in /228/.

Vermutlich wegen der Unmöglichkeit, die metastabile 1x1-Phase wasserstofffrei zu erhalten, wurde in /228/ kein Anfangshaftkoeffizient für diese Struktur bestimmt. Er scheint ähnlich hoch wie auf der rekonstruierten Fläche zu liegen. Eine deutliche Änderung wäre jedenfalls nicht zu erwarten, da bei dem Ordnungs-Unordnungs-Übergang $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ die Nahordnung, die für die Haftwahrscheinlichkeit ausschlaggebend sein sollte, erhalten bleibt.

4.4 Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff am Pt(110)-Kontakt

In Analogie zu einigen anderen Systemen wie Pd, Ir und Rh /253 - 259/ verläuft die Reaktion von CO und O₂ an Pt(110) nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, d.h. ausschließlich präadsorbierte Teilchen reagieren miteinander, während zwischen adsorbierten Spezies und aus der Gasphase auftretenden Edukten (Eley-Rideal-Prozeß) keine Reaktion stattfindet.



(Mit * ist ein freier Adsorptionsplatz bezeichnet)

Das dynamische Verhalten ist jedoch komplizierter, wenn die Reaktion unter Bedingungen geführt wird, bei denen ein struktureller Phasenübergang der Oberfläche stattfinden kann.

4.4.1 $\Delta\varphi$ -Hysteresen

In Anwesenheit von CO und O₂ bei ähnlichen Drücken wie unter Oszillationsbedingungen (Abschnitt 5) ergaben sich durch dreieckförmiges Scannen der Kristalltemperatur komplexe Hysteresen mit Schnittpunkt, die im unteren Teil gegen (ccw : counter-clockwise), im oberen im Uhrzeigersinn (cw) verliefen. Es muß betont werden, daß es sich nicht ausschließlich um echtes Hystereseverhalten handelte. Die Überlagerung kinetischer Effekte war unvermeidlich, da bei zu langsamer Temperaturänderung β und bei Anhalten im (interessierenden) mittleren Bereich die Austrittsarbeit nicht wie bei Anwesenheit nur eines der Gase konstant blieb, sondern vielmehr das Einsetzen kinetischer Oszillationen beobachtet wurde (Abb. 4.13).

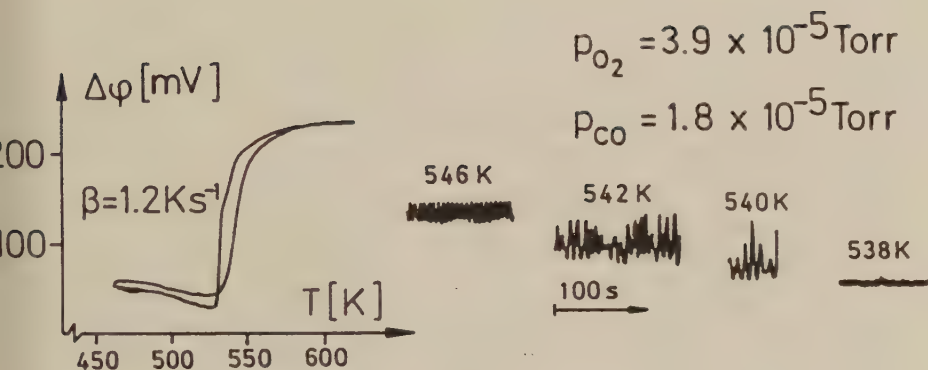


Abb. 4.13 Hystereseverhalten und Einsetzen von Oszillationen nach Anhalten der Temperaturrampe bei verschiedenen Werten von T

Einige Messungen bei verschiedenen Verhältnissen der Partialdrücke sind in Abb. 4.14 und 4.15 zusammengestellt. Bei Hochheizen änderte sich $\Delta\varphi$ zunächst wenig, sodann erfolgte ein rascher Anstieg, der bei kleinem $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis zu einem "Überschießen" über den sich bei hoher Temperatur ergebenden Endwert erfolgte (Abb. 4.14 und 4.15 a). Die Abkühlkurven verliefen flacher, was zu dem bereits erwähnten Schneiden der beiden Äste führte. Erst bei hohen $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnissen (>0.5) verliefen Aufheiz- und Abkühlkurve parallel und sehr nahe beieinander; gleichzeitig verschwand der cw-Anteil und damit auch der Schnittpunkt (Abb. 4.15 c). Weitere Erhöhung von p_{CO} bewirkte keine qualitative Änderung des Verhaltens, lediglich Anstieg und Abfall verflachten zunehmend und verschoben sich zu noch höheren Temperaturen.

Das Vorhandensein eines Schnittpunktes in der $\Delta\varphi$ -Hysterese bedeutet natürlich nicht, daß das System an dieser Stelle beim Aufheizen und Abkühlen den gleichen Zustand einnimmt. Vielmehr zeigt sich darin, daß der Vorgang durch (mindestens) eine weitere Variable beschrieben werden muß, in der (bzw. denen) sich Aufheiz- und Abkühlkurven unterscheiden (Abschnitt 4.4.3).

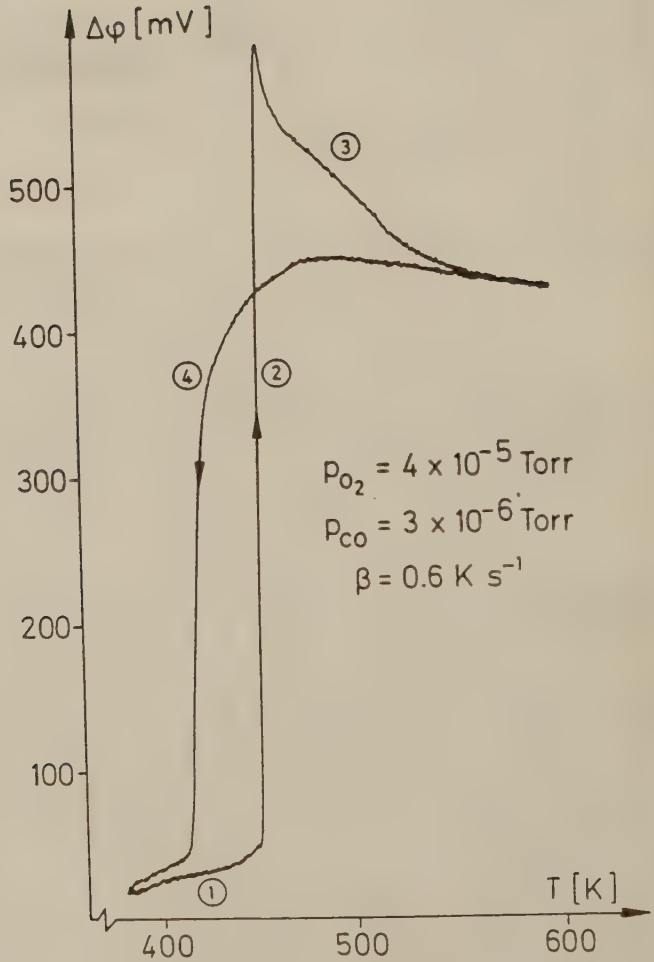


Abb. 4.14 Hystereseverhalten bei niedrigem p_{CO}/p_{O_2} -
Verhältnis (Erläuterung s. Abschnitte
4.4.1 und 4.4.4)

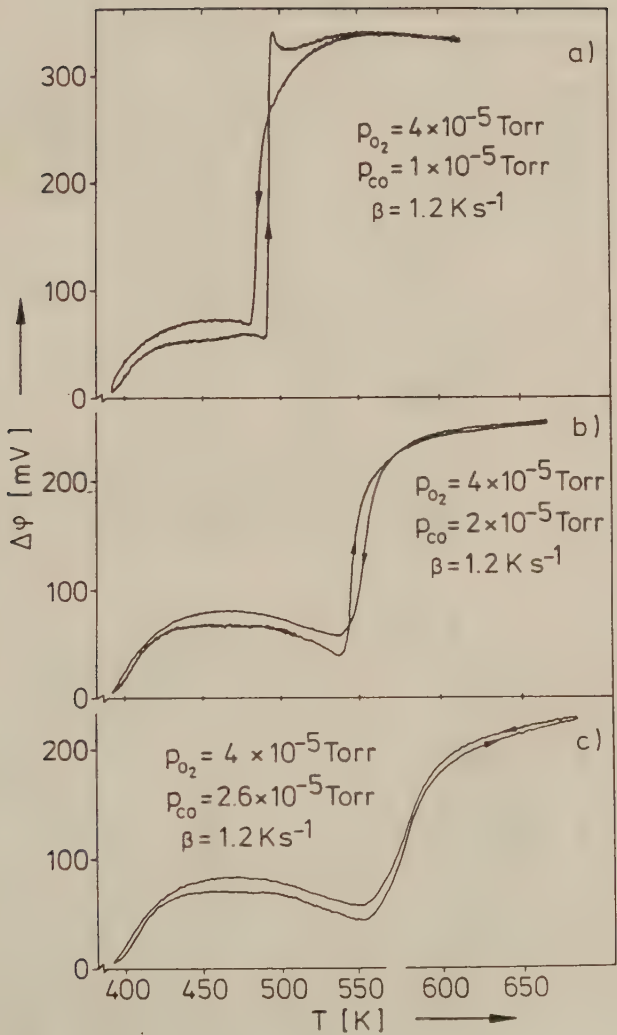


Abb. 4.15 Änderung des Hystereseverhaltens mit zunehmendem CO-Druck

4.4.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Messung der CO_2 -Produktionsrate mußte wegen des begrenzten Anwendungsgebietes des Massenspektrometers (vgl. Abschnitt 2.4) bei niedrigerem Druck erfolgen.

Es ergaben sich für Austrittsarbeit und CO_2 -Partialdruck prinzipiell gleichverlaufende Hystereseeffekte mit "Überschießen" bei niedrigem und Verschwinden des cw-Anteils sowie Verflachen mit zunehmendem CO-Druck. (Abb. 4.16 - 4.18).

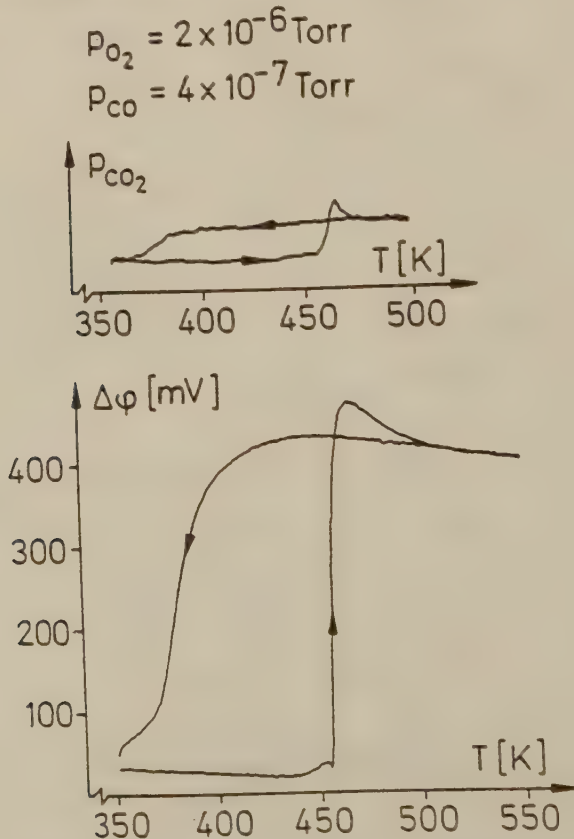


Abb. 4.16 Hystereseverhalten von p_{CO_2} und $\Delta\phi$ bei niedrigem $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis ($\beta = 0.6 \text{ K s}^{-1}$)

$$p_{\text{CO}_2} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$$

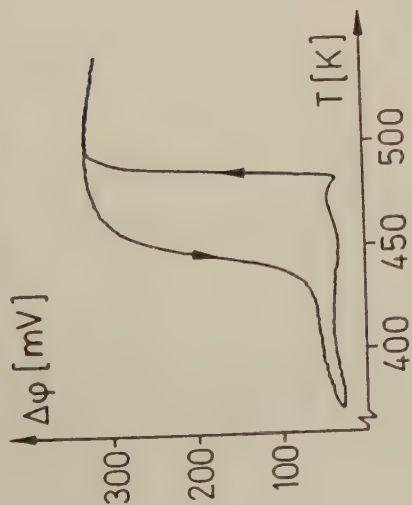
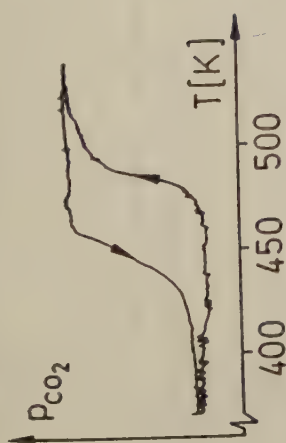


Abb. 4.17 Verschwinden des cw-Anteils der p_{CO_2} - und $\Delta\varphi$ -Hysteresen nach Erhöhen von p_{CO_2} ($\beta = 0.6 \text{ Ks}^{-1}$)

$$p_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$$

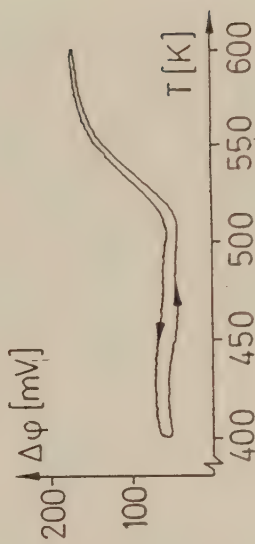
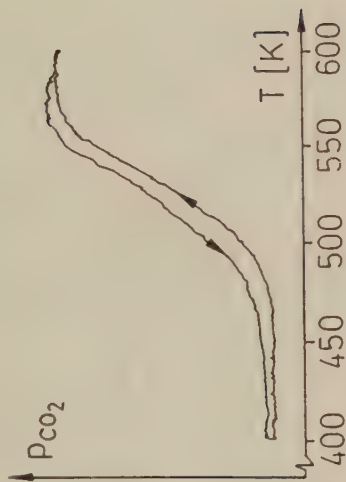


Abb. 4.18 T-Abhängigkeit von p_{CO_2} und $\Delta\varphi$ bei hohem $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis ($\beta = 0.6 \text{ Ks}^{-1}$)

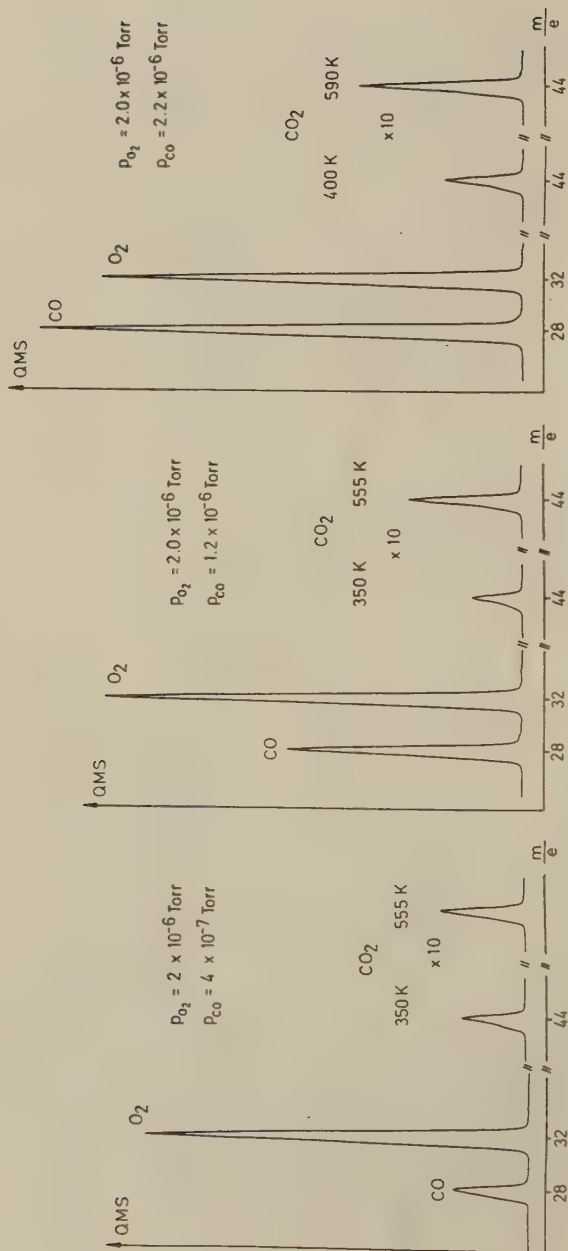


Abb. 4.19 Gaszusammensetzung im unteren und oberen Teil der Hysteresen bei verschiedenen CO-Drücken

Es fällt auf, daß mit steigendem p_{CO} die Änderung der Austrittsarbeit ab-, die des CO_2 -Partialdruckes jedoch zunahm. Dieser Effekt wurde durch Aufnahme der Massenspektren jeweils in der Nähe des unteren (1) und oberen Endwertes (2) der Hysteresen quantifiziert (Abb. 4.19). Die Bestimmung von p_{CO_2} erfolgte aus den Peakverhältnissen bei $\frac{m}{e} = 32$ und 44. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.20 zusammengestellt. Es zeigte sich, daß bei niedriger Temperatur (kleine Austrittsarbeit, CO-bedeckte Oberfläche, 1) die Reaktion

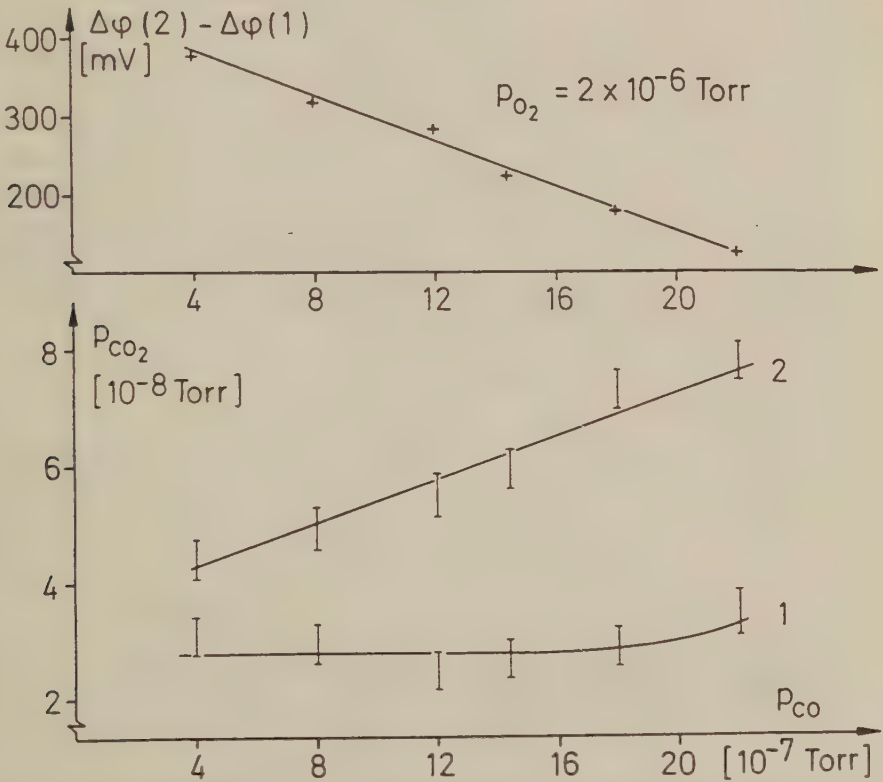


Abb. 4.20 Höhe der $\Delta\varphi$ -Hysteresen (a) und CO_2 -Partialdruck (b) bei hoher (2) und niedriger Temperatur (1) in Abhängigkeit von p_{CO} bei konstantem p_{O_2}

langsam und nach nullter Ordnung bezüglich p_{CO} verläuft. Bei hoher Temperatur (größere Austrittsarbeit, überwiegende Sauerstoffbedeckung, 2) ist die CO_2 -Produktionsrate größer und in Bezug auf p_{CO} erster Ordnung /259, 261/.

Stationäre Messungen bei konstanter Temperatur und festem Sauerstoffdruck (2×10^{-6} Torr) wurden durch schrittweise Erhöhung des CO-Druckes durchgeführt (Abb. 4.21). Mit zunehmendem p_{CO} nahm $\Delta\varphi$ zunächst ab und p_{CO_2} zu, bis bei einem bestimmten Punkt α ein deutlicher Sprung der Austrittsarbeit auf einen niedrigeren Wert β festgestellt wurde, während gleichzeitig p_{CO_2} wieder abnahm. Zwischen α und β konnten keine stationären Werte gemessen werden, vielmehr erfolgte ein "Kriechverhalten" wie in Abb. 4.21. Mit zunehmender Temperatur verschob sich diese Instabilität zu höherem CO-Druck und wurde weniger ausgeprägt, um schließlich zu verschwinden (Abb. 4.22). Während der zu β gehörige Wert von $\Delta\varphi$ dabei weitgehend konstant blieb, nahm $\Delta\varphi(\alpha)$ ab. Gleichzeitig fiel die Abnahme von p_{CO_2} bei hohem p_{CO} immer kleiner aus (Abb. 4.23 und 4.24, in den gestrichelten Bereichen wurden jeweils keine stationären Werte beobachtet).

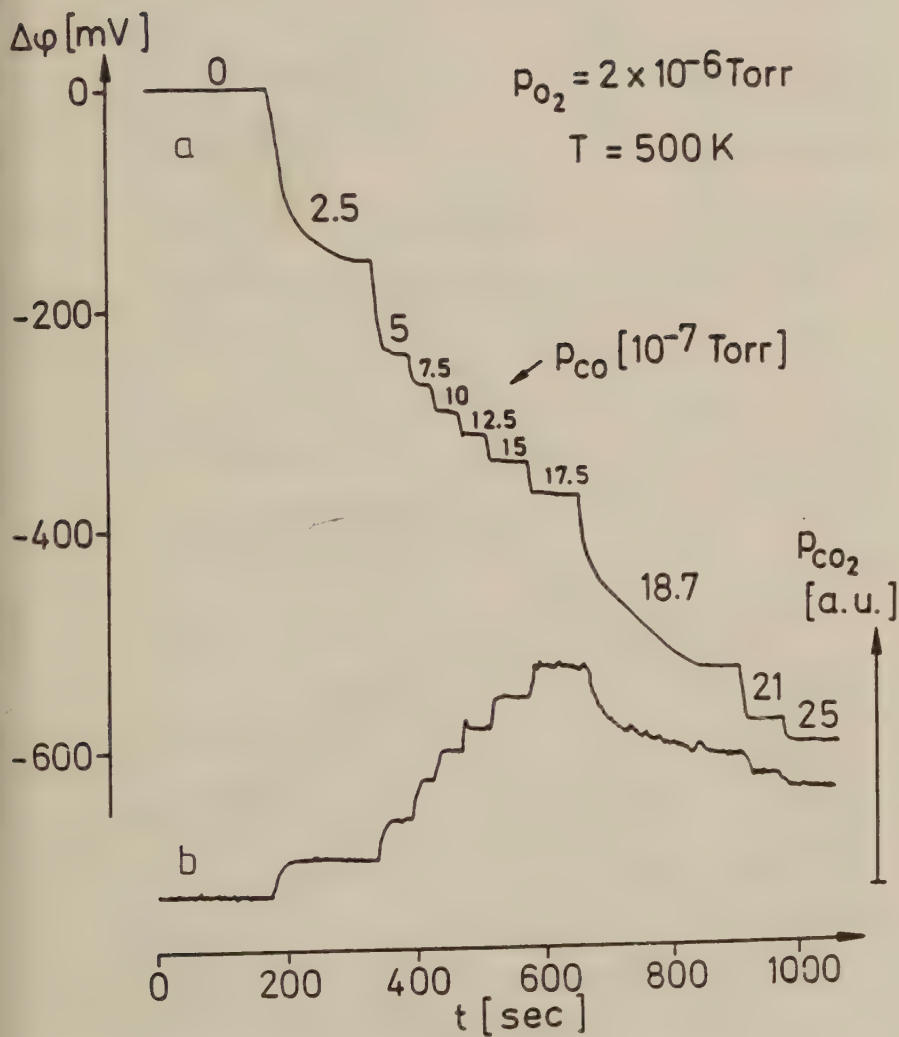


Abb. 4.21 Änderung von Austrittsarbeit (a) und CO_2 -Druck (b) bei stufenweiser Erhöhung von p_{CO} (wie angegeben)

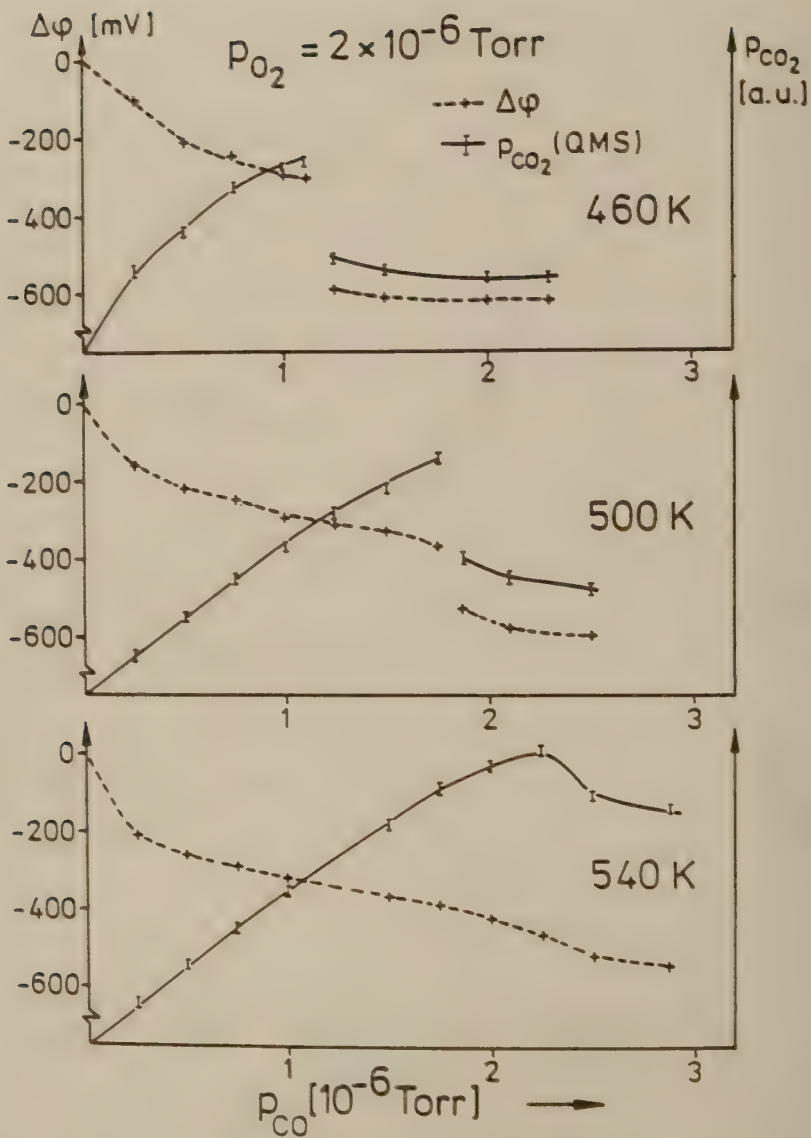


Abb. 4.22 Auftreten einer Instabilität von $\Delta\varphi$ und p_{CO_2} bei Erhöhen von p_{CO} und Verschwinden derselben bei hoher Temperatur

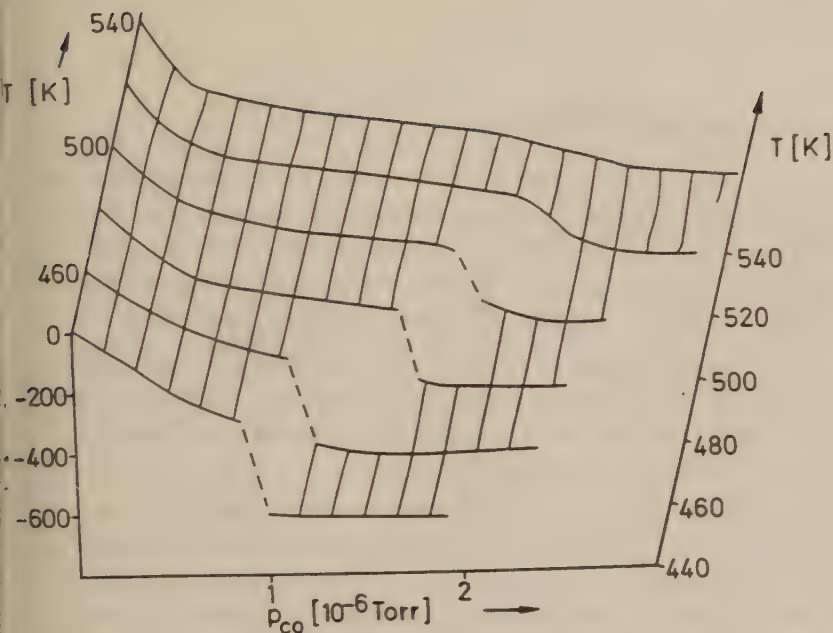


Abb. 4.23 Austrittsarbeit bei 2×10^{-6} Torr O_2
in Abhängigkeit von p_{CO} und T

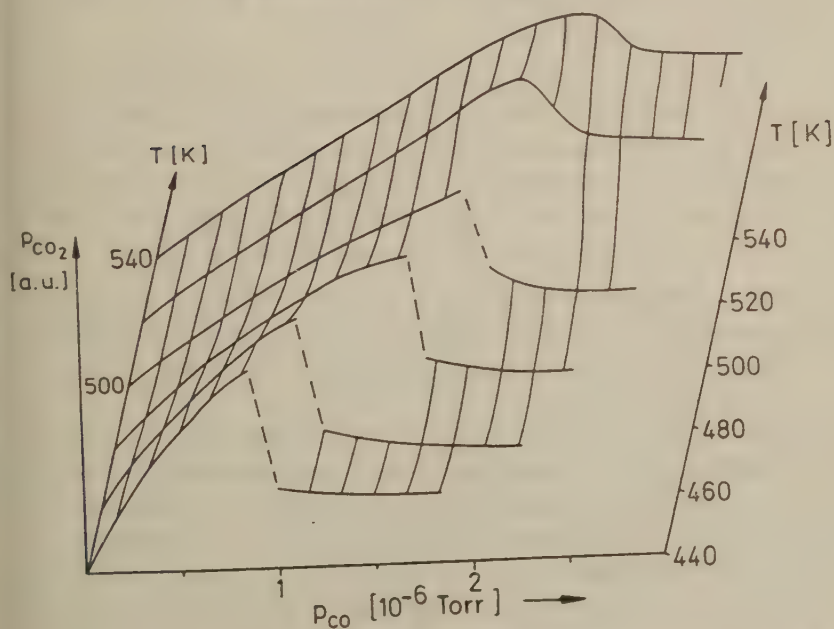


Abb. 4.24 Stationäre CO_2 -Produktionsrate bei $p_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$
Torr in Abhängigkeit von p_{CO} und T

4.4.3 LEED-Untersuchungen

Um die Veränderung des LEED-Bildes während des Aufheizens und Abkühlens des Kristalls bei konstanten Drücken zu messen, wurde dieses mit der Videokamera aufgenommen, während der Temperatur mit Hilfe des RC-Generators über das Steuergerät ein dreieckförmiger Verlauf aufgeprägt wurde (Abschnitt 2.3).

Abb. 4.25 zeigt die Hysteresen der Austrittsarbeit und der 1×2 -Intensität unter gleichen Bedingungen. Es fällt auf, daß die LEED-Hysterese keinen Schnittpunkt, sondern im gesamten Verlauf ccw-Verhalten aufweist.

Durch Variation von p_{CO} ergaben sich Kurven wie die in Abb. 4.26 dargestellten. Analog zur Zunahme der Austrittsarbeit erfolgte ein rascher 1×2 -Anstieg, der sich mit steigendem CO-Druck zu höheren Temperaturen verschob und immer flacher ausfiel.

Bei niedriger Temperatur war die geordnete $2 \times 1 p1g1$ -CO-Überstruktur zu beobachten, die deutlich (120 - 160 K) unterhalb der Instabilität verschwand.

Wenn überhaupt, dann sollte ein cw-Anteil der 1×2 -Hysterese bei relativ hoher Heizrate und niedrigem p_{CO}/p_{O_2} -Verhältnis auftreten, also Bedingungen, unter denen dies in der Δ^S -Hysterese (Abb. 4.14) besonders ausgeprägt ist. Eine entsprechende Messung ist in Abb. 4.27 dargestellt. Auch hier wurde kein "Überschießen" der 1×2 -Intensität beobachtet.

(Bei anderen Primärenergien (z.B. 40 eV) traten im oberen (Hochtemperatur-) Teil der 1×2 -Hysteresen geringe cw-Anteile auf, jedoch bei deutlich höherer Temperatur als der Schnittpunkt der Δ^P -Hysterese.)

Die anhand des (1,0) und (1,1)-Reflexes beobachtete Variation der Grundgitterintensitäten war stark energieabhängig und wenig aussagekräftig, während der qualitative Verlauf der 1×2 - und $2 \times 1 p1g1$ -Strukturen unabhängig von der Primärenergie war (vgl. Abschnitt 8.2).

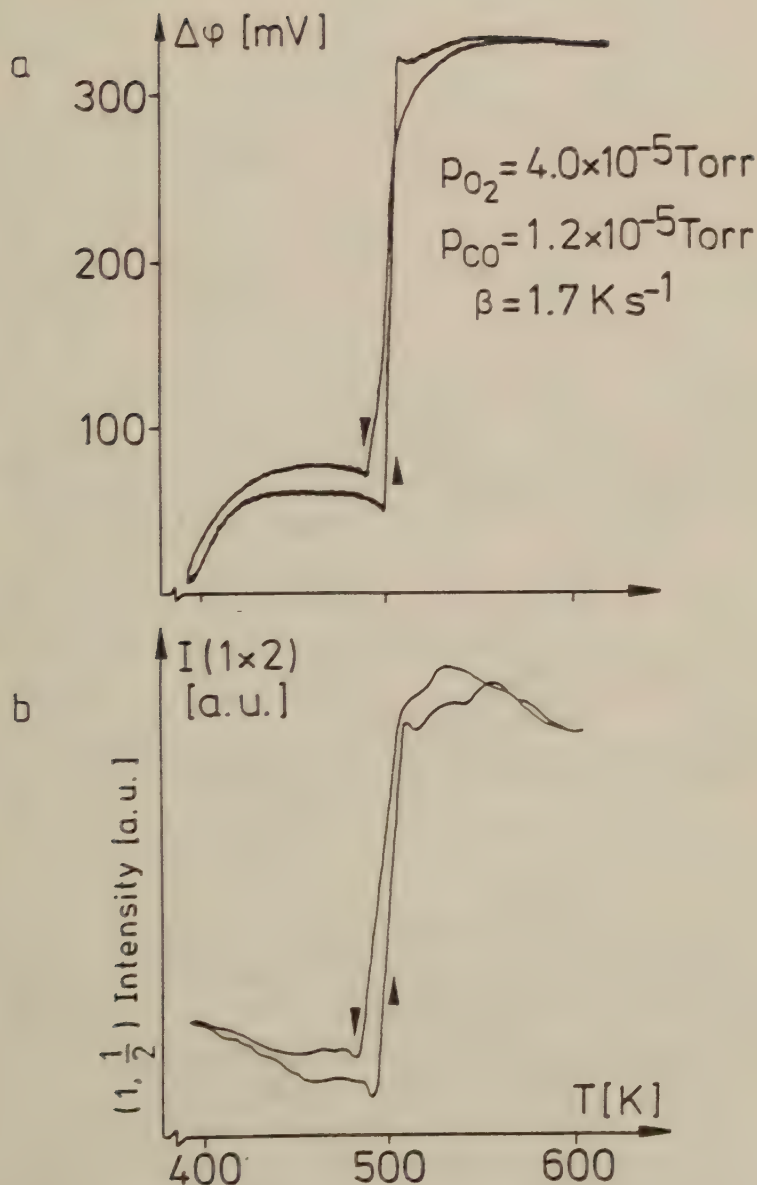


Abb. 4.25 Hystereseverhalten von Austrittsarbeit (a) und 1×2 -Intensität (b, $(1, \frac{1}{2})$ -Reflex, Primärenergie 50 eV)

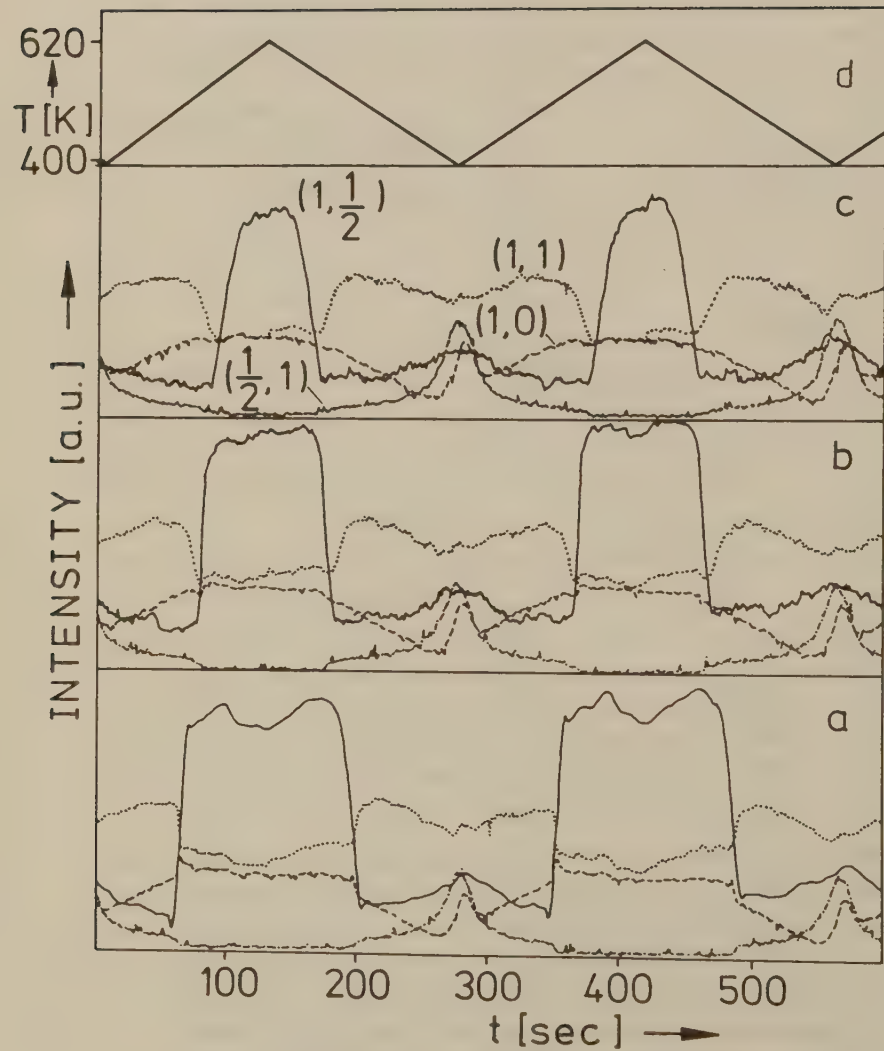


Abb. 4.26 Änderung der LEED-Intensitäten mit der Temperatur(d) bei $p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 1.3$ (a), 1.7 (b) und 2.35 (c) $\times 10^{-5}$ Torr, $E_p = 44$ eV

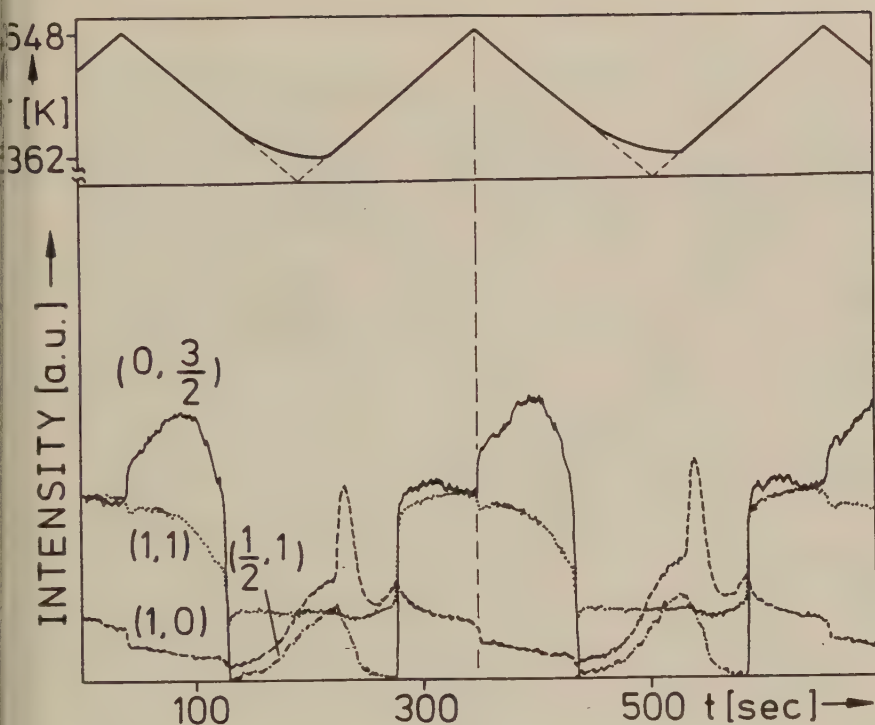


Abb. 4.27 Intensitätsverlauf der LEED-Reflexe während Aufheizens und Abkühlens bei niedrigem p_{CO}/p_{O_2} -Verhältnis ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 4 \times 10^{-6}$ Torr, $E_p = 50$ eV)

Wie aus dem gesagten hervorgeht, unterscheiden sich die Aufheiz- und Abkühlkurve der $\Delta\varphi$ -Hysteresen am Schnittpunkt in der Struktur der Oberfläche, wobei der 1×2 -Anteil bei positiven Temperaturgradienten geringer ist.

Wegen des raschen Anstiegs bzw. Abfalls der 1×2 -Intensität wurde zur Festlegung der zugehörigen Temperaturen auf die Registrierung der Daten mit dem Video-LEED-System verzichtet und lediglich das Auftauchen (Verschwinden) des $(1, \frac{1}{2})$ -Reflexes bei zunehmender (abnehmender) Temperatur durch visuelle Inspektion des Schirmes beobachtet.

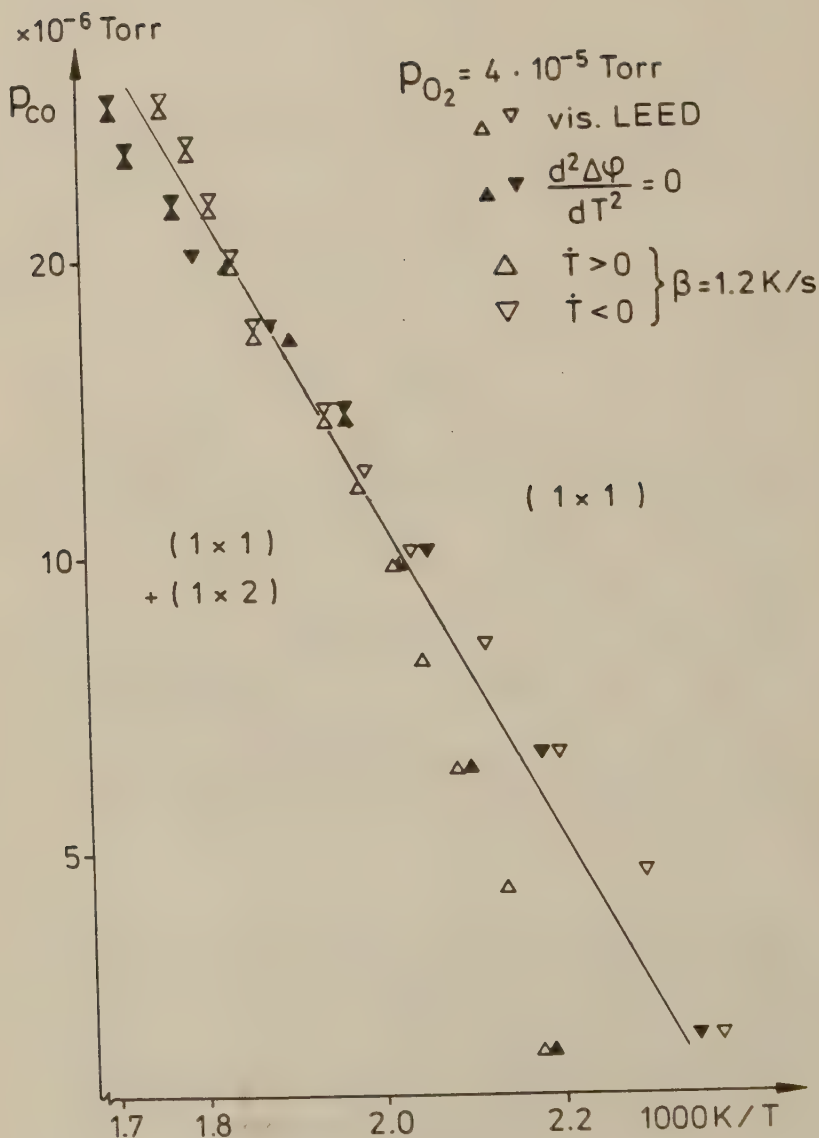


Abb. 4.28 Erscheinen (Verschwinden) der 1×2 -Struktur und stärkster Anstieg (Abfall) in den $\Delta \varphi$ -Hysteresen in $\ln P_{\text{CO}}$ vs. $\frac{1}{T}$ -Darstellung

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4.28 zusammen mit dem jeweils stärksten Anstieg bzw. Abfall (Wendepunkte) der $\Delta\varphi$ -Hysteresen als $\ln p_{CO}$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Punkte bilden annähernd eine Gerade. Da der Phasenübergang der obersten Pt-Schicht von adsorbiertem Sauerstoff nicht beeinflußt wird /227, 228/, entspricht die gezeigte Gerade der Isostere für $\theta_{CO} = 0.5$ in Anwesenheit von 4×10^{-5} Torr Sauerstoff. Die CO-Bedeckung wird unter diesen Bedingungen im wesentlichen durch die reaktive Entfernung bestimmt. (In Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt der Phasenübergang schon bei viel niedrigeren CO-Drücken, Abschnitt 4.2). Daher sollten die aus Abb. 4.28 durch lineare Regression erhaltenen kinetischen Daten der Geschwindigkeit der Abreaktion von CO_{ad} und O_{ad} entsprechen. Die Ergebnisse sind zusammen mit durch andere Vorgehensweise erhaltenen Werten aus der Literatur in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Tabelle 4.3 Reaktion CO/O_2 an Pt(110)

k_r $ML^{-1}s^{-1}$	E_A kcal/mol		Methode	Literatur
(6)	2.9	}	Fitparameter	/260/
1.84×10^4	7.9		Reaktionsmodell	/251/
-	~ 22	$\theta_0 < 0.15$	Temperatur-Modulations-Technik	/262/
sinkt bis 8	$\theta_0 \sim 0.25$			
$10^4 - 10^5$	8 ± 0.5		LEED $1 \times 2 \approx 1 \times 1$ in 4×10^{-5} Torr O_2	/263, A.4.4.3/

Die geringe Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in /260/ ist auf die starke Vereinfachung des Modells zurückzuführen. Es wurde angenommen, daß die Sauerstoffadsorption keinen Einfluß auf die Gesamtgeschwindigkeit hat. Das Modell wurde später von der gleichen Arbeitsgruppe verfeinert /251/ (unter Berücksichtigung der Inhibierung der Adsorption).

Durch Relaxationsmessungen /262/ wurde eine deutlich höhere Aktivierungsenergie (um 22 kcal/mol) erhalten, die jedoch bei Zunahme der Sauerstoffbedeckung drastisch (bis ca. 8 kcal/mol) abnimmt. Dieser Wert dürfte am ehesten mit den übrigen bei relativ hohem Sauerstoffdruck gewonnenen Daten vergleichbar sein.

4.5 Vergleich mit anderen Platinflächen und Interpretation

Auf Pt(110), (100) /139, 144, 163/ und (111) /264, 265/ verläuft die CO-Oxidation nach dem bereits erwähnten LH-Mechanismus, wobei auftreffende O_2 -Moleküle von präadsorbiertem CO reflektiert werden, während umgekehrt O_{ad} die CO-Adsorption kaum beeinträchtigt, so daß (überwiegend) CO-bedeckte Flächen niedrige, O-bedeckte dagegen hohe Reaktionsraten aufweisen. Da letztere bei allen genannten Orientierungen deutlich höhere Austrittsarbeit haben, ändern sich Reaktionsrate und $\Delta\varphi$ (außer bei sehr niedrigem p_{CO}/p_{O_2} -Verhältnis, Abb. 4.21) gleichsinnig (/139, 140/, Abschnitte 4.4.2 und 8.1).

Während reines Pt(111) weder einen Phasenübergang noch Hystereseverhalten in Anwesenheit nur eines der beiden Gase aufweist /266/, treten bei Pt(100) sowohl in O_2 - als auch in CO-Ambiente cw-Hysteresen verbunden mit einem $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ Übergang auf /143, 144/. Obwohl (im Falle von CO) bei Pt(110) ein Phasenübergang stattfindet, ergaben sich keine Hystereseeffekte. Dies ist auf die stark unterschied-

liche Aktivierung der jeweiligen Umwandlung zurückzuführen, die wiederum durch die Natur des Phasenübergangs bedingt ist. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Rekonstruktion der (110)-Fläche, findet bei Pt(100) ein Ordnungs-Ordnungs-Übergang mit beträchtlicher Verschiebung der Atome statt. Da die beiden Strukturen unterschiedlich dicht gepackt sind, entstehen und verschwinden bei der $hex \rightleftharpoons 1 \times 1$ -Umwandlung Terrassen, die in rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen sichtbar sind /267 - 269/. Dies läßt den Prozeß relativ langsam werden (metastabile 1×1 beim Aufheizen).

In Anwesenheit beider Gase treten wegen der unsymmetrischen Inhibierung auch auf Pt(111) Hysteresen auf, die in bezug auf CO_2 -Produktionsrate und Austrittsarbeit entgegen dem Uhrzeigersinn verlaufen /266/. (Das gleiche gilt für polykristallines Material /109/; bei Variation des CO-Flusses statt der Temperatur kehrt sich die Orientierung naturgemäß um, d.h. es resultiert cw-Verhalten /87, 139, 270/).

Auf Pt(100) wurden dagegen (bei Temperatur-Scan) Hysteresen mit cw-Verlauf gemessen. Sie ließen sich (ebenso wie die Oszillationen) auf Grund des vernachlässigbar kleinen Haftkoeffizienten von O_2 auf der hex-Phase verstehen (143, 144, 163/.

Das komplexe Verhalten der $\Delta\varphi$ - und p_{CO_2} -Hysteresen an Pt(110) erklärt sich wie folgt (s. Abb. 4.14): Beim Aufheizen ändert sich $\Delta\varphi$ zunächst wenig (1), da infolge der Inhibierung der Sauerstoffadsorption die CO-bedeckte Fläche intakt bleibt. Bei einer bestimmten Temperatur zündet die Reaktion. In einem selbstverstärkenden (autokatalytischen) Prozeß wird auf den freiwerdenden Plätzen vorwiegend Sauerstoff gebunden, der mit CO_{ad} reagiert, wobei mehr Adsorptionsplätze freiwerden etc., was zu einer schlagartigen Zunahme von adsorbiertem O und Austrittsarbeit führt (2). Die Sauerstoffbedeckung wird dabei höher als auf einer 1×2 -Struktur zu erwarten wäre, da der Phasenübergang offensichtlich geringfügig zeitverzögert ist (Abb. 4.25) und die (noch) nicht

rekonstruierte Fläche anscheinend schneller Sauerstoff adsorbiert (/228/, Abschnitt 4.3). Nach erfolgter Phasenumwandlung geht Θ_0 schließlich auf den entsprechenden Gleichgewichtswert zurück (3). Beim Abkühlen liegt nun von vornherein eine 1x2-Struktur vor, so daß das genannte Maximum nicht durchlaufen wird (4). Die Verschiebung von (2) gegenüber (4) zu höherer Temperatur (ccw-Anteil) rührt in Analogie zu Pt(111) und Pt_{poly} von der unterschiedlichen Inhibierung her.

Bei höheren CO-Drücken (Abb. 4.15) findet ein verflachter $\Delta\varphi$ -Anstieg erst bei höheren Temperaturen statt, da die freierwerdenden Plätze nun mit größerer Wahrscheinlichkeit von auftreffendem CO besetzt werden und die Sauerstoffadsorption somit effektiv verlangsamt ist. Gleichzeitig sollte die Geschwindigkeit des Phasenübergangs (bei gleichen Bedeckungen) wegen der zwar kleinen, aber endlichen Aktivierungsenergie zunehmen. Beide Effekte führen dazu, daß der cw-Teil mit zunehmendem p_{CO}/p_{O_2} -Verhältnis immer weniger ausgeprägt wird und schließlich verschwindet, da die Verzögerung als Ursache wegfällt (Abb. 4.15 c).

Trotz aller Unterschiede (Phasenübergang, O_2 -Haftkoeffizient) zwischen (100)- und (110)-orientierten Platinkristallen bleibt festzuhalten, daß auch für die (110)-Fläche Hinweise darauf existieren, daß die Adsorption von Sauerstoff durch Aufhebung der Rekonstruktion beschleunigt wird. Der Effekt ist jedoch weniger ausgeprägt als mit Pt(100). Direkt vergleichbare Messungen sind nur bei niedriger Temperatur möglich /228/. Die Annahme, daß auch bei erhöhter Temperatur die 1x1- schneller Sauerstoff aufnimmt als die 1x2-Phase, erlaubt eine einfache Deutung des Hystereseverhaltens.

5. Oszillationsbedingungen

5.1 Einstellung von Oszillationen

Nach Einregeln des gewünschten Sauerstoffdrucks wurde $\frac{1}{2}$ - 1 h gewartet, bis sich dieser nicht mehr änderte. Dann wurde p_{CO} schrittweise erhöht, wobei die Austrittsarbeit kontinuierlich abnahm, bis bei nicht zu hoher Kristalltemperatur an einem bestimmten Punkt α geringe weitere Erhöhung des CO-Druckes zu einer sprunghaften Änderung von $\Delta\varphi$ auf einen niedrigeren Wert β führte (Abb. 5.1). Bei noch größerem p_{CO} änderte sich $\Delta\varphi$ nur mehr wenig. Zwischen α und β wurde über einen engen, vom IM nicht mehr auflösbaren Bereich in p_{CO} oszillatorisches Verhalten festgestellt (Abb. 5.1). Bei zu hoher Temperatur verschwand die Instabilität, und es konnten keine Oszillationen mehr erhalten werden (Abb. 5.2). Dazwischen war der Existenzbereich der Oszillationen breiter (Abb. 5.3).

Der qualitative Verlauf der erhaltenen Kurven hing im untersuchten Bereich nicht vom anfangs eingestellten Sauerstoffdruck ab (vgl. Abb. 5.3 mit 5.1).

Eine systematische Meßreihe bei $p_{O_2} = 5.2 \times 10^{-4}$ Torr und verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 5.4 zusammengestellt. Es fällt auf, daß die Instabilität und mit ihr die bei der jeweiligen Temperatur größten erhaltenen Oszillationsamplituden zu höherer Temperatur hin immer kleiner werden (wobei $\Delta\varphi(\alpha)$ abnimmt, während $\Delta\varphi(\beta)$ konstant bleibt), um schließlich (zwischen 590 und 600 K) ganz zu verschwinden. Der für oszillatorisches Verhalten erforderliche CO-Druck nimmt mit steigender Temperatur zu.

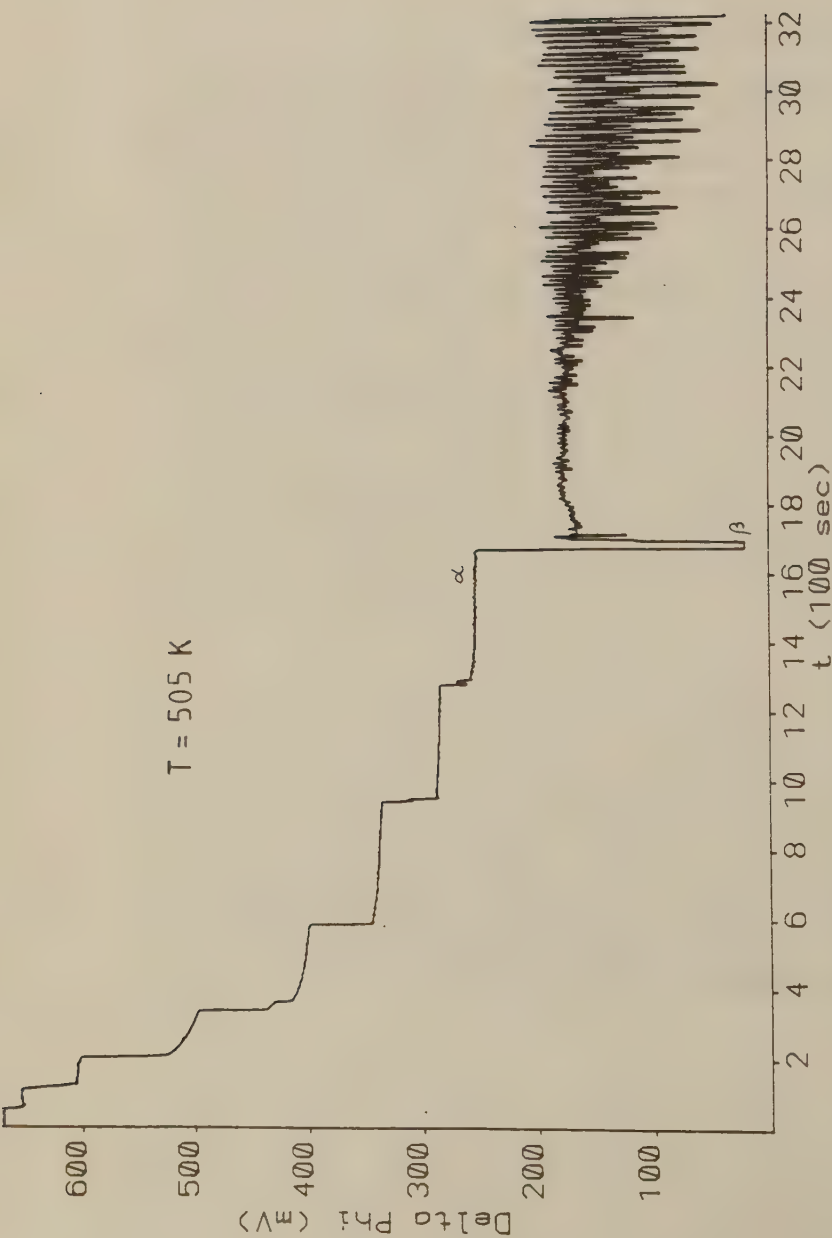


Abb. 5.1 $\Delta\psi$ -Änderung bei schrittweiser Erhöhung von p_{CO} ($p_{O_2} = 5.2 \times 10^{-4}$ Torr, $T = 505$ K). Leichte Erniedrigung von p_{CO} nach dem Sprung führte zu oszillatorischem Verhalten. ($p_{CO} = 0, 5, 15, 30, 40, 55, 70, 85, (\alpha), 95 (\beta), 90$ (osc) $\times 10^{-6}$ Torr)

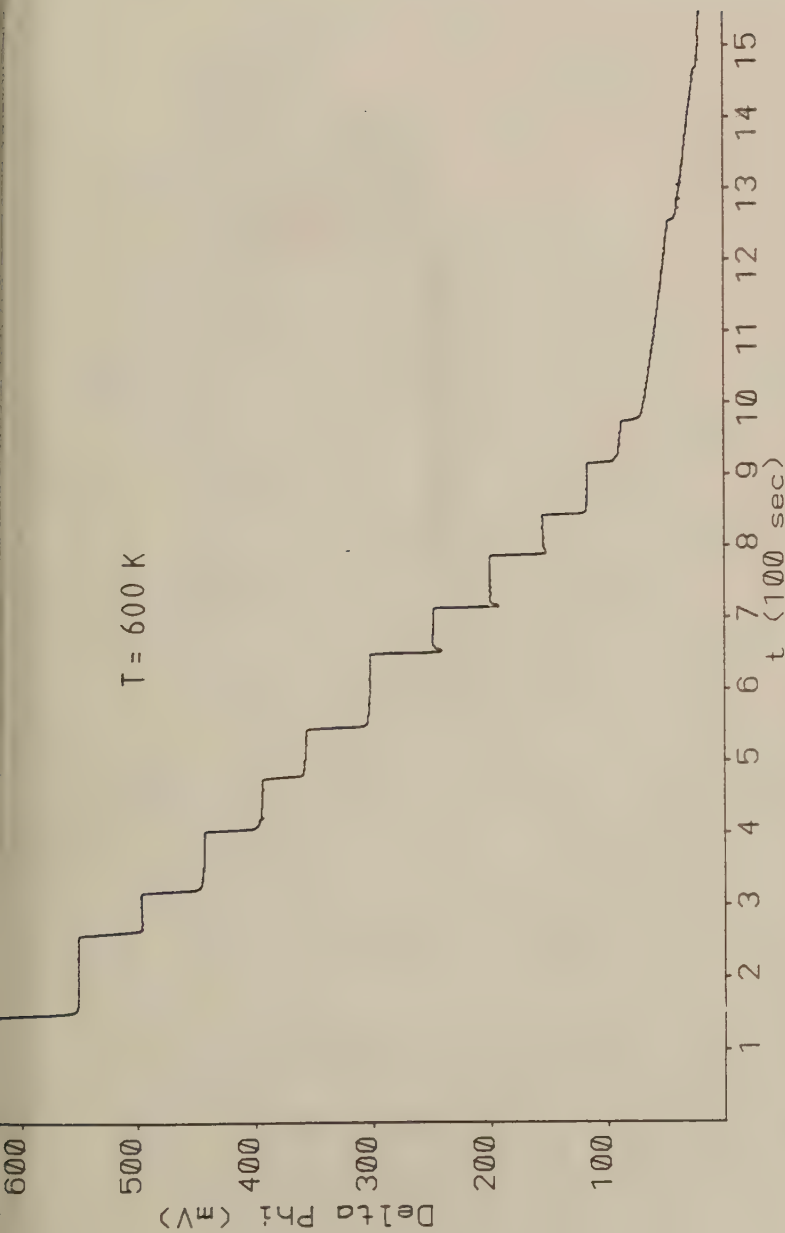


Abb. 5.2 Messung wie in Abb. 5.1 bei 600 K, einer Temperatur, bei der keine

Instabilität mehr auftritt ($p_{CO} = 0, 5, 15, 25, 40, 65, 115, 130,$

160, 185, 200, 210, 230, 275, 375 $\times 10^{-6}$ Torr)

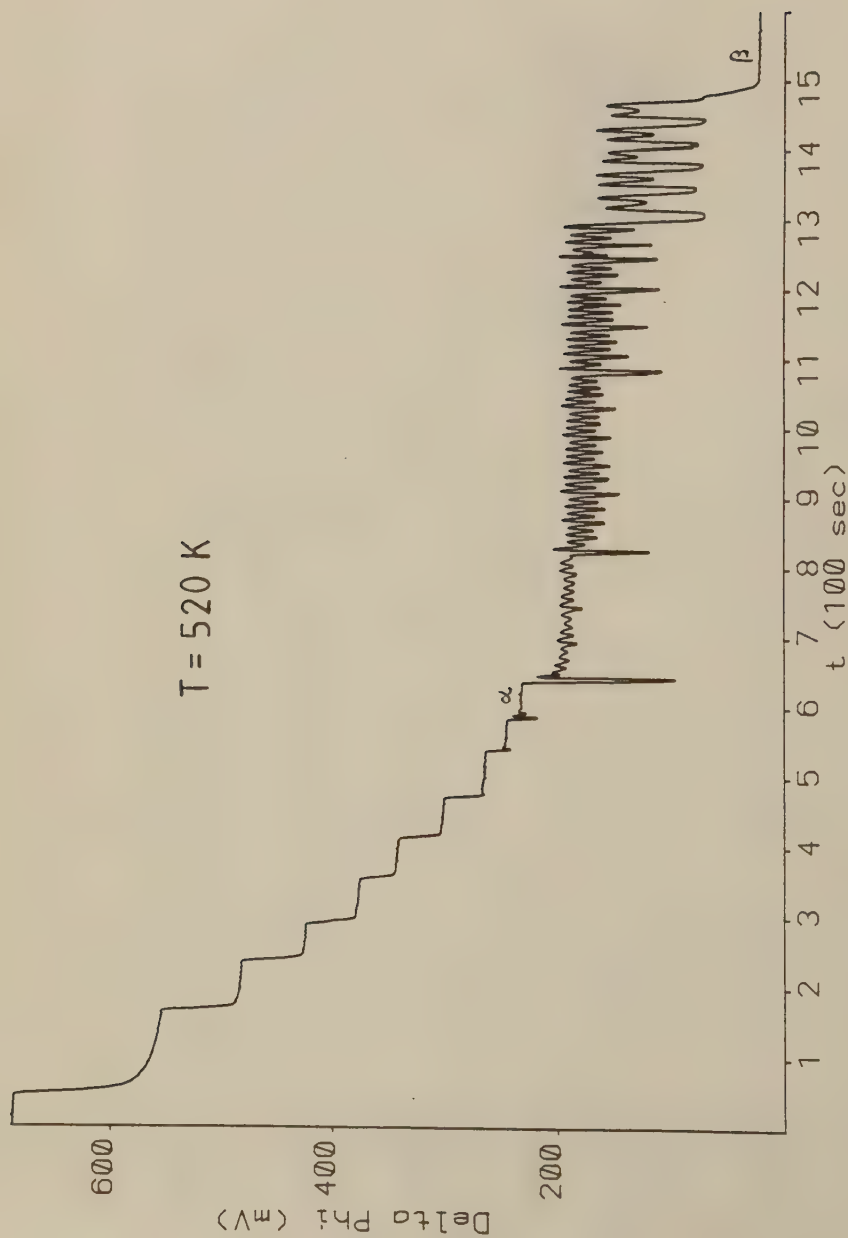


Abb. 5.3 Messung wie in Abb. 5.1 und 5.2 bei 4×10^{-5} Torr O_2 und 520 K
 ($P_{CO} = 0$, 1.8, 3, 5, 7, 9.5, 12, 14, 15, 15.5 (α), 16 (osc),
 17 (osc), 17.4 (osc), 18 (β) $\times 10^{-6}$ Torr)

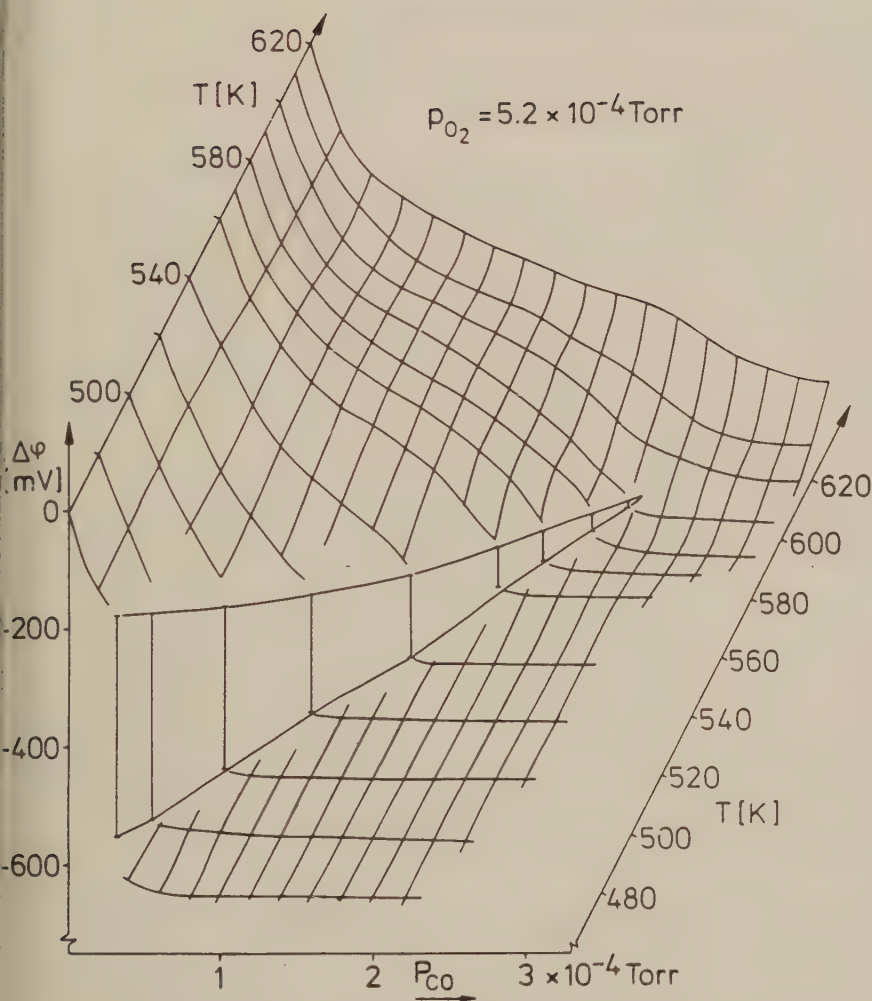


Abb. 5.4 Austrittsarbeit der Pt(110)-Fläche in Abhängigkeit von P_{CO} und T bei festem Sauerstoffdruck. Die bei den jeweiligen Temperaturen erhaltenen maximalen Oszillationsamplituden sind durch vertikale Balken dargestellt. (Da die Austrittsarbeit der reinen Fläche schlecht reproduzierbar war, wurden alle Werte auf die 0-bedeckte Fläche bezogen)

5.2 Festlegung der Betriebsparameter

"Was ihr nicht faßt, das fehlt euch ganz und gar, ..."
(J. W. v. Goethe, Faust II 4919)

Durch Messungen, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, bei verschiedenen Sauerstoffdrücken wurden die Oszillationsbedingungen /271/ zwischen 440 und 590 K sowie 10^{-5} bis 10^{-3} Torr erhalten (Abb. 5.5). Im 10^{-6} Torr-Bereich waren die Phänomene zu langsam, um noch Oszillationen identifizieren zu können, so daß lediglich die auftretende sprunghafte $\Delta\varphi$ -Änderung registriert wurde (vgl. Abb. 4.21 - 4.24). Aus den gleichen Gründen konnten auch keine Messungen bei noch niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden.

Die oberen Temperaturgrenzen (waagrechte Balken in Abb. 5.5) wurden durch Verbinden des Punktes (p_{CO} , T), an dem noch Oszillationen von wenigstens einigen mV festgestellt werden konnten, mit einer höheren Temperatur, bei der dies nicht mehr der Fall war, erhalten. Die resultierende Kurve fällt mit der durch Inspektion des LEED-Bildes bestimmten Isostere für eine CO-Bedeckung von 0.5 (vgl. Abb. 4.5) zusammen (Abb. 5.0). Auswertung der Oszillationsgrenzen durch lineare Regression liefert wegen der beträchtlichen Streuung der Messungen eine recht unsichere Aktivierungsenergie von (41 ± 6) kcal/mol, die jedoch mit den Werten für die CO-Desorption kompatibel ist (Tab. 4.1).

Bei konstantem Sauerstoffdruck und Temperaturen unterhalb der Grenze weisen die Oszillationsbedingungen (p_{CO} , T) in der gewählten Darstellung einen annähernd linearen Verlauf auf und koinzidieren mit dem Phasenübergang bei dem zugehörigen p_{O_2} (Abb. 5.6, vgl. Abb. 4.28). Bei hohem Druck werden die Kurven zu niedrigen Temperaturen hin etwas steiler.

Bei konstanter Temperatur nimmt p_{CO} mit p_{O_2} zu, wobei die Kurven zu höheren Drücken immer flacher werden (Abb. 5.7), was auf die unsymmetrische Inhibierung (Abschnitt 4.4) zurückzuführen ist.

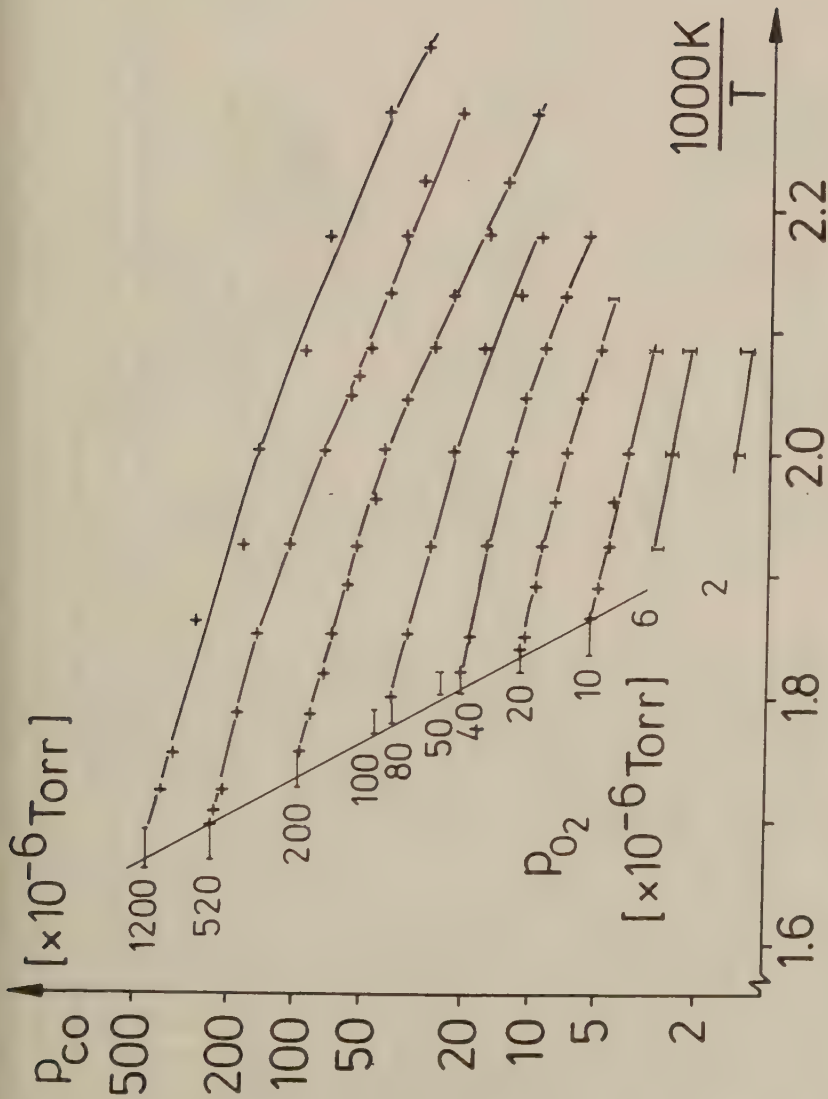


Abb. 5.5 Oszillationsbedingungen im gesamten untersuchten Bereich in $\ln p_{CO}$ vs. $1/T$ -Darstellung. Kreuze bezeichnen Oszillationen, senkrechte Balken Instabilitäten und waagrechte die obere Temperaturgrenze beim jeweiligen O_2 -Druck.

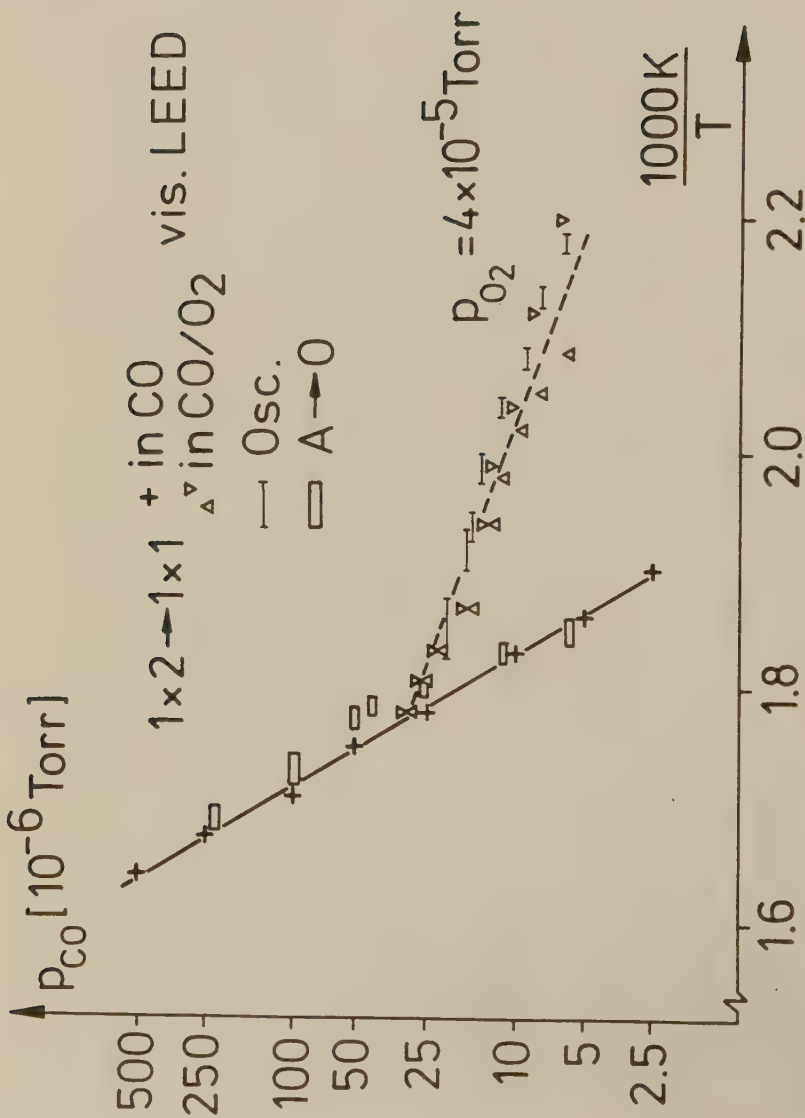


Abb. 5.6 Obere Temperaturgrenze der Oszillationen (Rechtecke), Komplettierung des $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ -Phasenübergangs in reinem CO (Kreuze), Oszillationsbedingungen (Balken) und Phasenübergang bei 4×10^{-5} Torr Sauerstoff (Dreiecke)
Dreiecke mit einer Ecke (Kante) nach oben bezeichnen zu-(ab-)nehmende Temperatur.

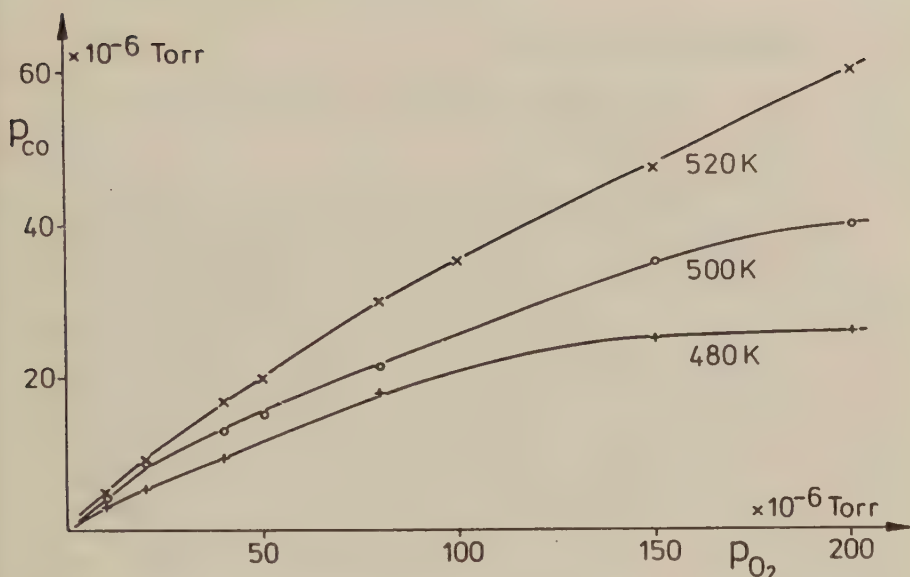


Abb. 5.7 Oszillationsbedingungen (p_{CO} vs. p_{O_2}) bei verschiedenen Temperaturen

Die (in den Abbildungen nicht enthaltene) Breite des Oszillationsbereiches wurde an einigen Stellen durch Variation von p_{CO} über den Einlaßdruck bestimmt (Abschnitt 2.3). Bei Temperaturen unterhalb etwa 500 K konnte p_{CO} nur um etwa 2% verändert werden, ohne den Oszillationsbereich zu verlassen, während zu höheren Temperaturen Breiten bis zu 12% erhalten wurden.

Der bei gegebenen (p_{O_2} , T) zum Erhalt von Oszillationen erforderliche CO-Druck war nach längeren Messungen bei hohem Druck ($>10^{-4}$ Torr) und niedriger Temperatur (<500 K) generell kleiner als in Abb. 5.5 und schlecht reproduzierbar. Alle in diesem Abschnitt gezeigten Werte wurden an einer Oberfläche gemessen, die kurz zuvor in Sauerstoff einige Minuten lang getempert wurde.

5.3 Anpassung mit LH-Modell

"Was ihr nicht rechnet, glaubt ihr, sei nicht wahr,"
(J. W. v. Goethe, Faust II 4920)

Da die Oszillationsbedingungen mit der Komplettierung des $1x2 \rightarrow 1x1$ -Phasenübergangs und daher mit der Isostere $\theta_{CO} = 0.5$ zusammenfallen, bietet sich die Möglichkeit, diese unter Zugrundelegen der LH-Modells zu berechnen, ohne den Phasenübergang bzw. den (nicht genau geklärten) Oszillationsmechanismus berücksichtigen zu müssen. Zu diesem Zweck wurden zwei Gleichungen für die zeitliche Änderung der Bedeckungen θ_{CO} und θ_O aufgestellt, welche Terme für die Adsorption und Desorption mit Langmuir-Kinetik sowie die Oberflächenreaktion nach zweiter Ordnung enthalten:

$$\begin{aligned}\dot{\theta}_{CO} &= k_1 (1 - (\theta_{CO} + h \theta_O)^p) p_{CO} - k_d \theta_{CO} - k_r \theta_O \theta_{CO} \\ \dot{\theta}_O &= k_2 (1 - \theta_{CO} - \theta_O / \theta_{max})^2 p_{O_2} - k_r \theta_O \theta_{CO}\end{aligned}$$

Die Desorption von Sauerstoff wurde vernachlässigt. Die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten (in $ML/(\text{sec} \times 10^{-6} \text{ Torr})$) k_1 und k_2 ergeben sich aus den Haftkoeffizienten, den Auftreffraten und der Dichte der (110)-Oberfläche; h charakterisiert eine (mögliche) partielle Inhibierung der CO-Adsorption durch O_{ad} ; die übrigen Konstanten wurden bereits in Abschnitt 4 erläutert. Die Temperaturabhängigkeit ist in den Geschwindigkeitskonstanten k_d und k_r der aktivierten Elementarschritte wie in Tabelle 5.1 enthalten.

Die Lösung der obigen Gleichungen erfolgte unter der (im Experiment nicht erfüllten) Annahme eines stationären Zustandes (Nullsetzen der zeitlichen Ableitungen), Vorgabe von p_{O_2} und T sowie der Bedingung $\theta_{CO} = 0.5$. Dadurch ergaben sich zwei (teils quadratische) Gleichungen mit zwei Unbekannten θ_O und p_{CO} , die (bei Nichtberücksichtigung der unphysikalischen Lösung $\theta_O > \theta_{max}$) eindeutig bestimmt waren.

Unter Verwendung realistischer Parameter (Tab. 5.1) ergaben sich Kurven wie in Abb. 5.8. Die gestrichelte Gerade

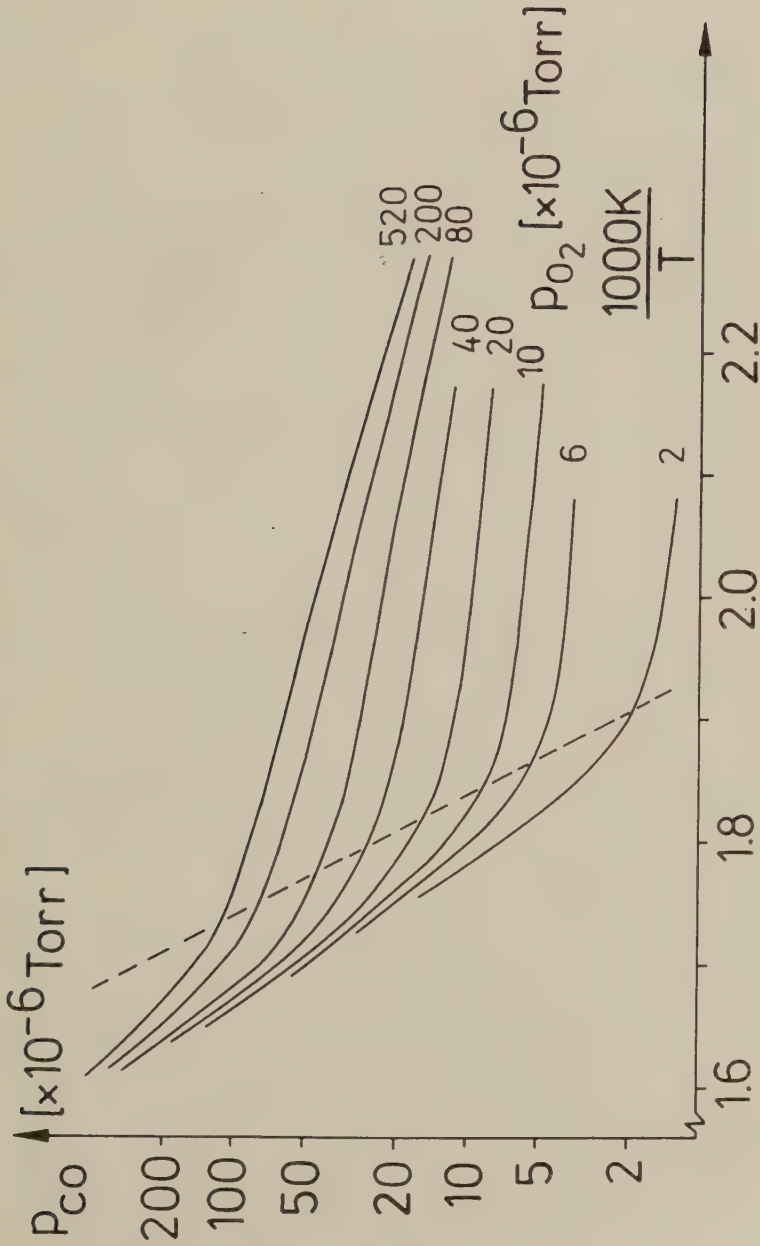


Abb. 5.8 Zum Erreichen von $\theta_{CO} = 0.5$ erforderlicher berechneter CO-Druck in Abhängigkeit von P_{O_2} und T (vgl. Tab. 5.1)

stellt die experimentelle Oszillationsgrenze dar, die ungefähr mit dem Steilerwerden (beginnendes Überwiegen der CO-Desorption) der berechneten Kurven zusammenfällt. Der stärkere Abfall von p_{CO} zu niedrigeren Temperaturen bei konstantem (und hohem) Sauerstoffdruck wird von der Modellrechnung vorausgesagt. Dagegen sind die Werte von p_{CO} generell niedriger als experimentell ermittelt, insbesondere verflacht der Anstieg von p_{CO} zu hohem p_{O_2} bei $T = \text{const.}$ deutlich stärker (die Kurven in Abb. 5.8 rücken sehr stark zusammen). Dies konnte auch durch Verwendung noch größerer Reaktionsgeschwindigkeiten und höherer CO-Inhibierung durch O_{ad} als in Tab. 5.1 angegeben nicht vermieden werden. Es wird daraus geschlossen, daß sich dabei die (falsche) Annahme eines stationären Zustandes auswirkt und/oder die verwendete Langmuir-Adsorptionkinetik bei höheren Drücken unrealistisch wird.

Wie aus Abb. 5.4 ersichtlich, nimmt der Abstand zwischen α und β mit steigender Temperatur immer mehr ab. Da die Austrittsarbeit in erster Näherung durch die Sauerstoffbedeckung bestimmt ist, sollten $\Delta\varphi(\alpha) - \Delta\varphi(\beta)$ sowie die maximalen Amplituden bei der jeweiligen Temperatur mit den aus dem LH-Modell berechneten Werten von θ_0 korrelieren, d.h. es sollte ein Zusammenhang bestehen zwischen der höchsten während der Oszillationen erreichten Sauerstoffbedeckung und derjenigen, die für das Erreichen der $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ -Umwandlung berechnet wurde. Dies ist, wie Abb. 5.9 zeigt, auch der Fall.

Die Absolutwerte der berechneten Daten besitzen wenig Aussagekraft. Immerhin bestätigen die Überlegungen, daß das Erreichen der Instabilität im wesentlichen von der reaktiven Entfernung adsorbierten Kohlenmonoxids durch Sauerstoff bestimmt wird. Bei hoher Temperatur überwiegt die CO-Desorption und die Instabilität verschwindet.

Tabelle 5.1 Verwendete Konstanten bzw. Fitparameter für Oszillationsbedingungen ($\theta_{CO} = 0.5$)

k_1	CO-Adsorption	$s_0 \times 4.18 \times 10^5$
k_2	O_2 -Adsorption	$s_0 = 1$
p	CO-Precursor-Kinetik	$s_0 \times 7.81 \times 10^5$
h	CO-Inhibierung durch O_{ad}	$s_0 = 0.3-0.5$
$k_d = k_d^0 \exp(-E_d/RT)$	CO-Desorption	$3 - 4$
$k_r = k_r^0 \exp(-E_r/RT)$	Reaktion	$0 - 0.4$
θ_{max}	Sättigungsbedeckung O_{ad}	$10^{14}-10^{15} s^{-1}$
		E_d 37-41 kcal/mol
		k_r^0 $10^4-10^5 ML^{-1}s^{-1}$
		E_r 7-10 kcal/mol
		0.5-0.8

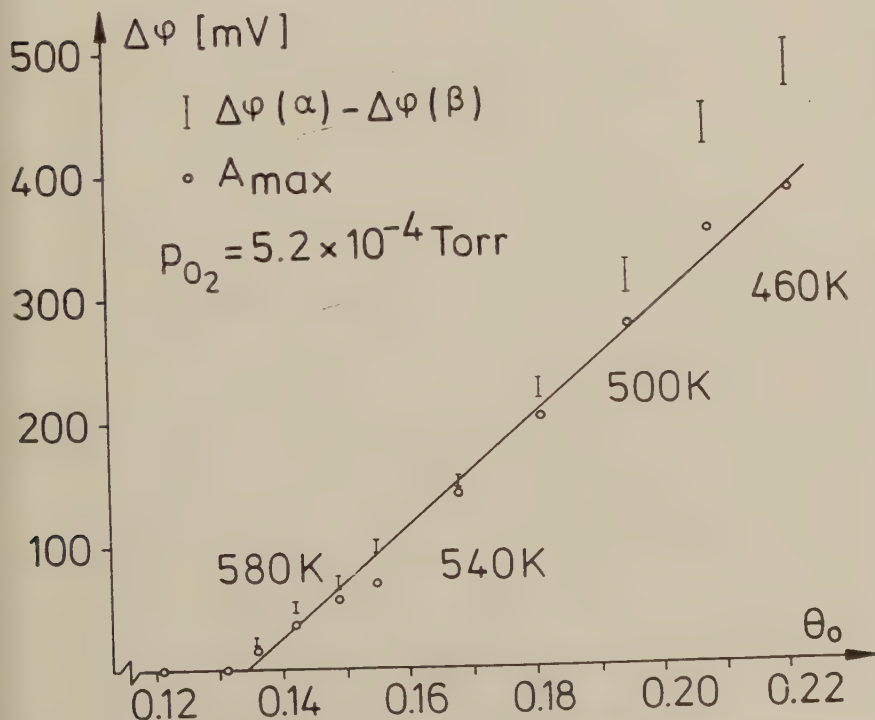


Abb. 5.9 Korrelation zwischen maximalen Amplituden bzw. α - β -Abstand und aus dem LH-Modell erhaltener Sauerstoffbedeckung

5.4 Vergleich mit Pt(100)

Oszillationen finden mit Pt(100) und (110) unter ähnlichen Bedingungen statt, wobei das p_{O_2}/p_{CO} -Verhältnis im Falle der (110)-Fläche im allgemeinen etwas kleiner ist (Abb. 5.10).

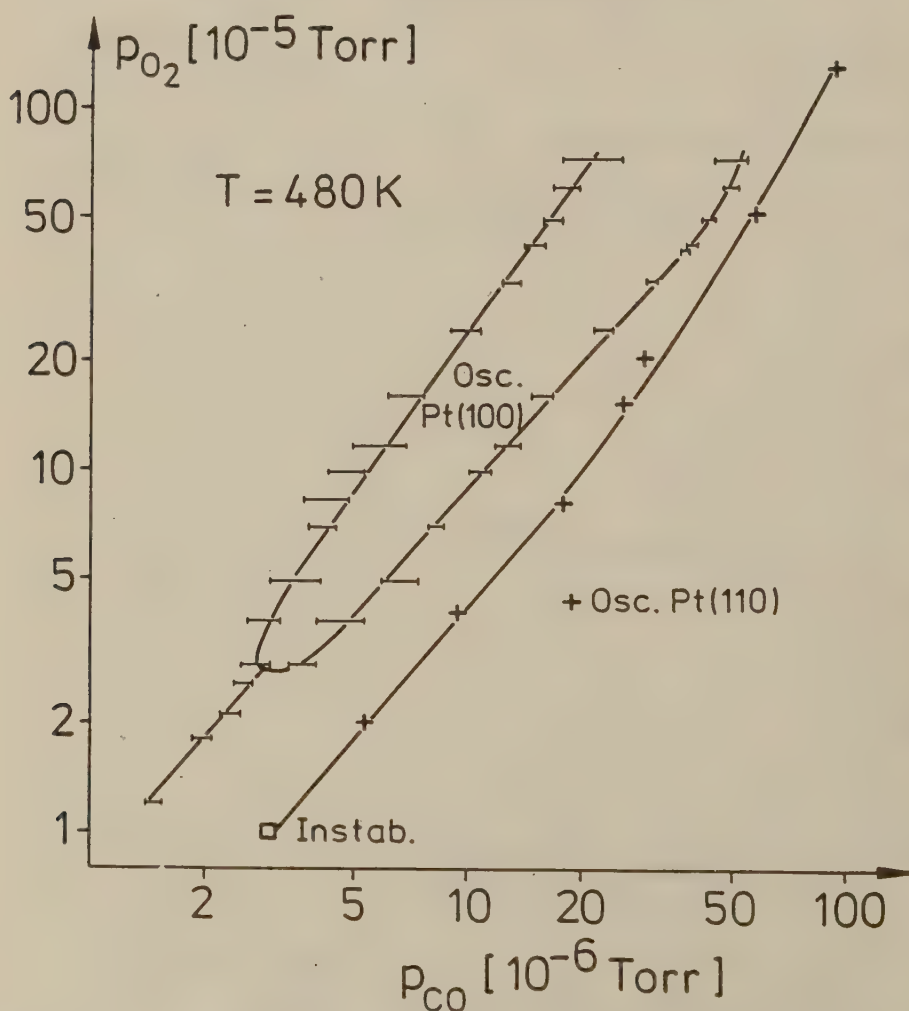


Abb. 5.10 Oszillationsbedingungen (p_{O_2} , p_{CO}) bei 480 K an Pt(100) und Pt(110) in doppeltlogarithmischer Darstellung

Auf Pt(100) existiert bei gegebener Temperatur ein kritischer Druck, unterhalb dessen keine Oszillationen mehr detektiert wurden, ein Verhalten, das auch von deterministischen /163/ sowie stochastischen /272/ Modellrechnungen vorhergesagt wurde. Dagegen war mit Pt(110) keine definitive Grenze festzustellen, vielmehr wurden die Vorgänge zu langsam, um oszillatorisches Verhalten von eventuellem langsamen Driften der Bedingungen zu unterscheiden. Bei beiden Flächen fällt der p_{CO} -Anstieg bei konstanter Temperatur mit zunehmendem p_{O_2} immer flacher aus (Abb. 5.7, Fig. 4 und 5 in /167/).

Während mit Pt(100) bei gegebenen (p_{O_2} , T) p_{CO} um einen Faktor von bis zu 3 variiert werden konnte, ohne den Oszillationsbereich zu verlassen, betrug die Breite bei Pt(110) nur 2 - 12% des CO-Druckes, abhängig von der Temperatur.

Auf Pt(100) fielen die Oszillationsbedingungen (p_{CO} in Abhängigkeit von T optimiert) bei $p_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$ Torr mit dem CO-induzierten hex $\rightarrow$ 1x1-Übergang in Abwesenheit von Sauerstoff zusammen /140, 273/, während auf Pt(110) die obere Temperaturgrenze mit der (analogen) Isostere $\theta_{CO} = 0.5$ koinzierte (Abb. 5.6), von der die entsprechenden Werte in Anwesenheit von Sauerstoff (d.h. die Oszillationsbedingungen, Abb. 5.6) deutlich abwichen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß der Sauerstoff-Haftkoeffizient auf der hex-Phase verschwindend gering ist und somit die erhaltene CO-Bedeckung, auch mit O_2 , im wesentlichen von der Lage des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes von CO bestimmt wird. Im Gegensatz dazu bewirkt der endliche (und relativ hohe) Haftkoeffizient von O_2 auf Pt(110)-1x2, daß deutlich mehr CO nötig ist, um die für den Phasenübergang erforderliche Bedeckung zu erzielen, da adsorbiertes CO ständig in vergleichsweise hohem Maße reaktiv entfernt wird.

Neuere Computersimulationen /274/ weisen darauf hin, daß auch der wesentlich engere Oszillationsbereich durch Annahme von auf beiden Flächen endlichen, nur wenig voneinander abweichenden Haftkoeffizienten erklärt werden kann.

6. Phänomenologie des Oszillationsverhaltens

6.1 Übersicht

Nach /109/ wird im folgenden zwischen Relaxationsoszillationen, die abrupte Änderungen des registrierten Signals aufweisen, und harmonischen Oszillationen, bei denen keine scharfen Übergänge auftreten, so daß die erste Ableitung überall stetig ist, unterschieden. Diese Einteilung ist zu einem gewissen Grad willkürlich und nicht eindeutig, jedoch hilfreich, um die Vielzahl der beobachteten Vorgänge einzuordnen. Auch andere Klassifikationen (Flip-flop- und Sägezahnoszillationen) wurden schon unternommen /275 - 277/.

Durch systematische Variation der äußeren Parameter über den im letzten Abschnitt beschriebenen Existenzbereich wurden charakteristische reproduzierbare Veränderungen des Oszillationsverhaltens festgestellt /263/. Einige typische Beispiele sind in den Abb. 6.1 bis 6.3 zusammengestellt.

Bei niedrigen Temperaturen erhielt man harmonische Oszillationen großer Amplitude (mit H bezeichnet), die meist ziemlich regelmäßig verliefen, jedoch mit abnehmendem Druck und tieferer Temperatur langsamer und unregelmäßig wurden (Abb. 6.1). Das Verhalten bei mittleren Temperaturen (Abb. 6.2) bestand aus rechteckförmigen Impulsen (mit R bezeichnet), denen kleine schnelle Oszillationen überlagert waren. Letztere wuchsen häufig an, bevor eine scharfe Änderung der Austrittsarbeit eintrat (Relaxationsoszillation). Ganz ähnliche Formen wurden kürzlich an einzelnen pellets eines Platin-Träger-Katalysators ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) bei hohem Druck festgestellt /278/.

Bei hohen Temperaturen wurden harmonische Oszillationen kleiner Amplitude (mit h bezeichnet) beobachtet. Deren auffälligste Eigenschaft war, daß sich das mittlere $\Delta\varphi$ -Niveau kontinuierlich von β bis α verschob, wenn ein Betriebsparameter entsprechend verändert wurde (Abb. 6.3).

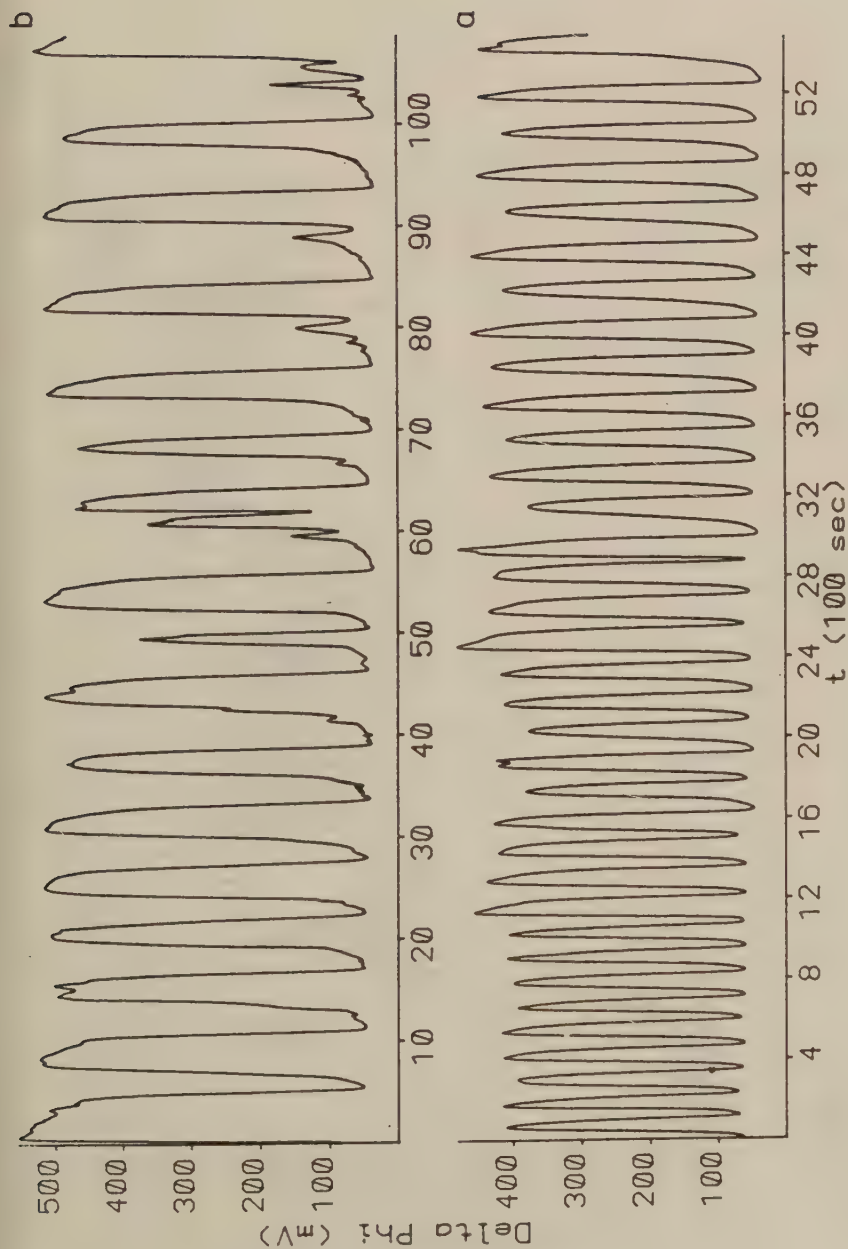


Abb. 6.1 Oszillationen großer Amplitude bei $p_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr:

a) $T = 460$ K, $p_{CO} = 1.5 \times 10^{-5}$ Torr

b) $T = 450$ K, $p_{CO} = 1.3 \times 10^{-5}$ Torr

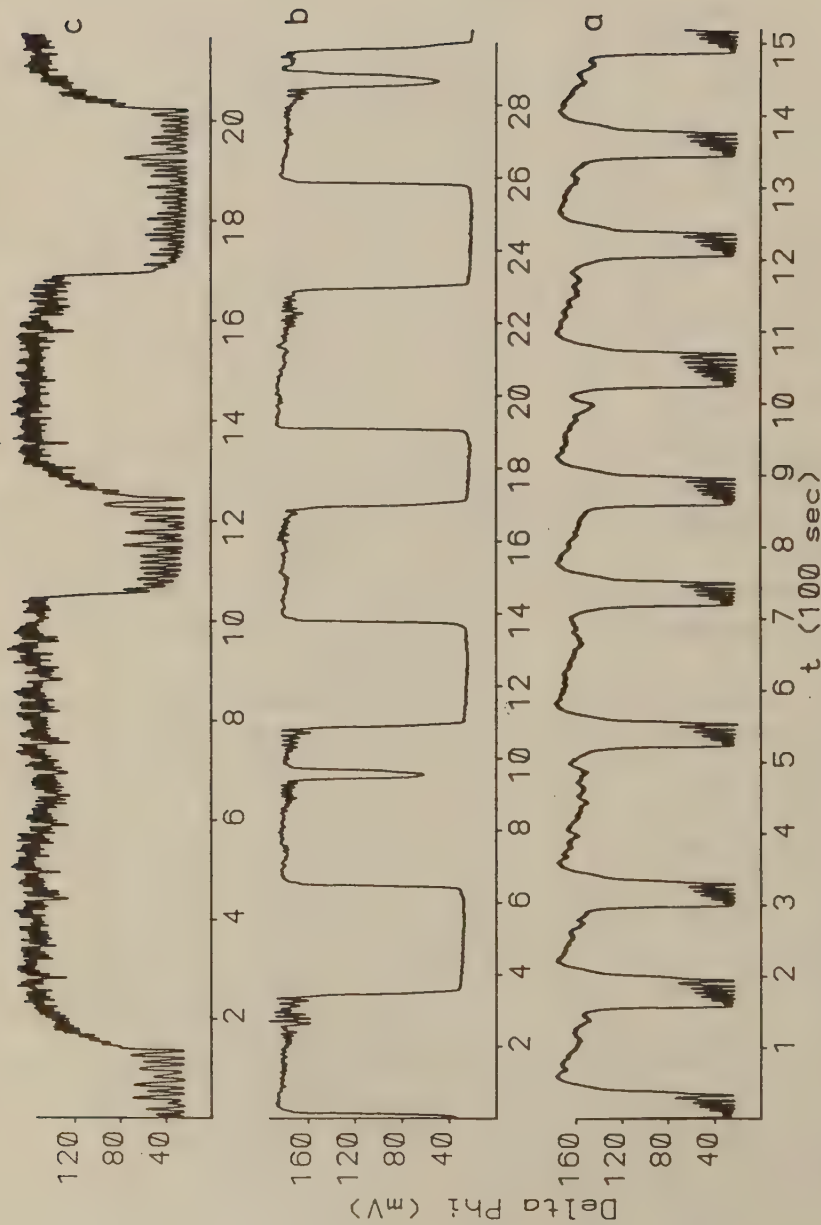


Abb. 6.2 Oszillationen in Form von Rechteckwellen:

- a) $p_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 6.6 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 531$ K
- b) $p_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 6.0 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 520$ K
- c) $p_{O_2} = 5.3 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2.2 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 525$ K

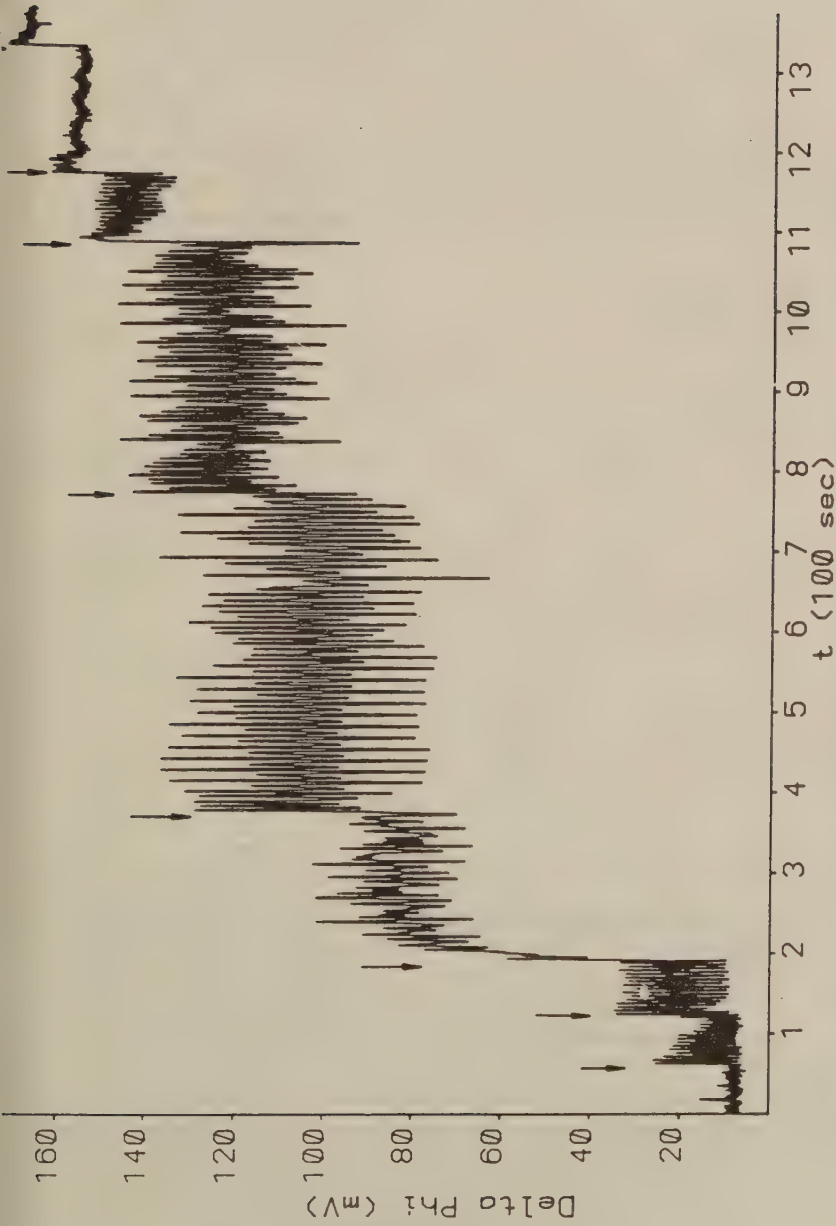


Abb. 6.3 Allmählicher Übergang von β nach α durch schrittweise Erhöhung der Temperatur zu den markierten Zeitpunkten von 530 auf 534 K bei $P_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr und $P_{CO} = 1.8 \times 10^{-5}$ Torr

Die Existenzbereiche der beschriebenen Typen sind in Abb. 6.4 zusammengestellt. Traten bei gleichen (p_{O_2} , T) durch geringe Änderung von p_{CO} zwei verschiedene Formen auf, so erfolgte die Zuordnung nach der Oszillation mit der größten Amplitude. Es muß betont werden, daß keine scharfe Trennung zwischen den Gebieten existiert; vielmehr verbanden die in der Nähe der eingezeichneten Grenzen erhaltenen Messungen jeweils Eigenschaften beider angrenzender Typen.

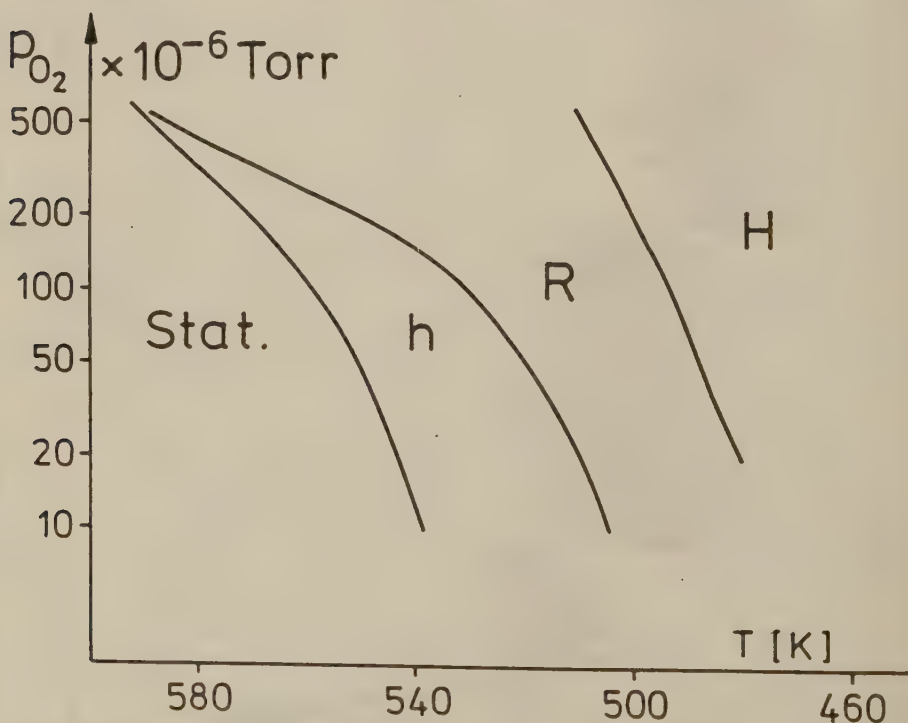


Abb 6.4 Obere Temperaturgrenze (links) und Existenzgebiet der beschriebenen Oszillationsformen

Die Amplituden nahmen generell mit steigenden Drücken und fallender Temperatur zu. Die bei konstantem Sauerstoffdruck bei der jeweiligen Temperatur durch Optimierung von p_{CO} erhaltenen maximalen Amplituden sind in Abb. 6.5 dargestellt. Der etwas steilere Abfall bei 2×10^{-4} Torr O_2

zwischen 550 und 560 K ist dem in diesem Bereich erfolgenden Übergang von R nach h zuzuschreiben.

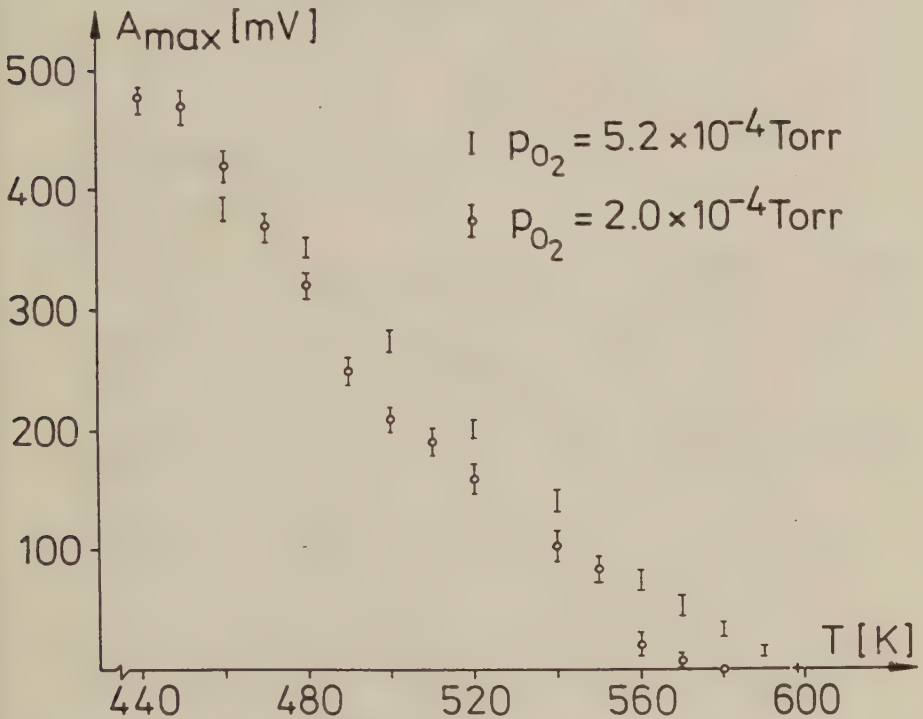


Abb. 6.5 Abnahme der größten erreichten Amplituden mit der Temperatur bei zwei verschiedenen Sauerstoffdrücken

Abb. 6.6 zeigt die Zunahme der Amplituden mit steigendem Sauerstoffdruck für verschiedene Temperaturen. Der genaue Kurvenverlauf ist unsicher, da möglicherweise p_{CO} nicht immer präzise genug eingestellt wurde, um tatsächlich die größtmöglichen Oszillationen zu erhalten.

Die registrierten Frequenzen lagen etwa zwischen 10^{-3} und 1 Hertz und nahmen insgesamt mit steigendem Druck und steigender Temperatur zu. Wegen der problematischen Vergleichbarkeit der Frequenzen bei qualitativer Änderung des

Oszillationsverhaltens werden sie im folgenden für die einzelnen Typen getrennt behandelt (Abschnitte 6.3 - 6.5 und 7).

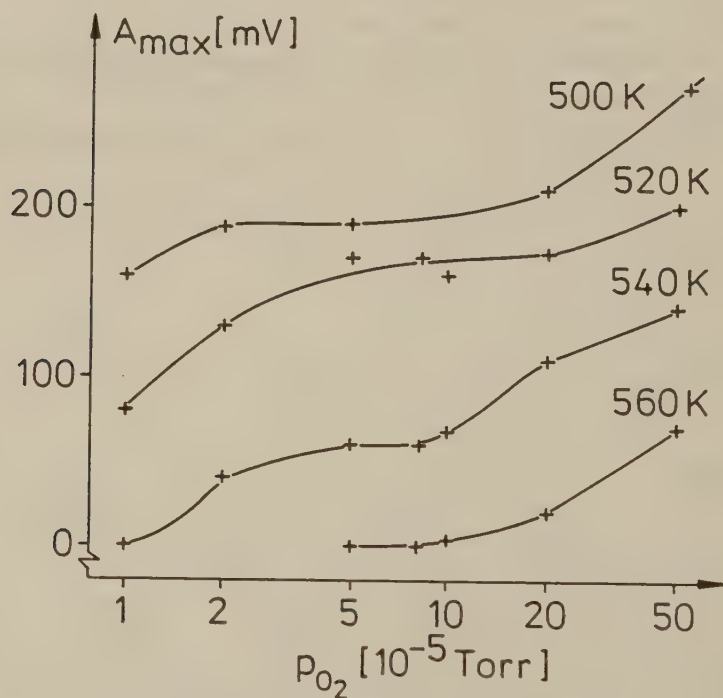


Abb. 6.6 Oszillationsamplituden in Abhängigkeit von p_{O_2} für verschiedene Temperaturen

6.2 Einstellverhalten

Im allgemeinen wurden beim Einstellen von Oszillationen von Punkt α aus (meist durch Erhöhen von p_{CO}) rasch große Amplituden erhalten. Dagegen dauerte das Erreichen stabiler Oszillationen bis zu 30 Perioden, wenn die Oberfläche in CO-bedecktem Zustand war und durch Erhöhen von p_{O_2} bzw. T oder Erniedrigen von p_{CO} Oszillationsbedingungen hergestellt wurden.

Dies ist in Abb. 6.7 gezeigt, wo nach Verstellen des Sollwertes im Gaseinlaßsystem an dem markierten Zeitpunkt ein neuer Sauerstoffdruck innerhalb von knapp 100 s erreicht wurde, während sich das oszillatorische Verhalten erst nach etwa einer Viertelstunde nicht mehr änderte.

Ein ähnliches Phänomen wurde an den Relaxationsoszillationen bei mittleren Temperaturen beobachtet (Abb. 6.8). Das allmähliche Anwachsen der Amplituden ist sowohl bei den kleinen Schwingungen in der Nähe der CO-bedeckten Fläche als auch an den rechteckförmigen Mustern zu erkennen.

Bei hohen Temperaturen (h) ergab sich auch von Punkt β ausgehend kaum Einschwingverhalten. Vielmehr wurde schon nach 1 - 2 Schwingungen die endgültige Amplitude erhalten.

6.3 Verhalten bei tiefen Temperaturen

Die größten Amplituden überhaupt (bis zu 500 mV) wurden mit den harmonischen Oszillationen bei tiefer Temperatur und Drücken größer als 10^{-4} Torr erhalten (Abb. 6.1). In diesem Bereich waren die Oszillationsbedingungen sehr scharf ($\leq 2\%$ p_{CO}). Es wurden keine stabilen Oszillationen mit kleiner Amplitude gemessen, vielmehr wuchsen diese entweder zu großen Werten an oder verschwanden nach kurzer Zeit.

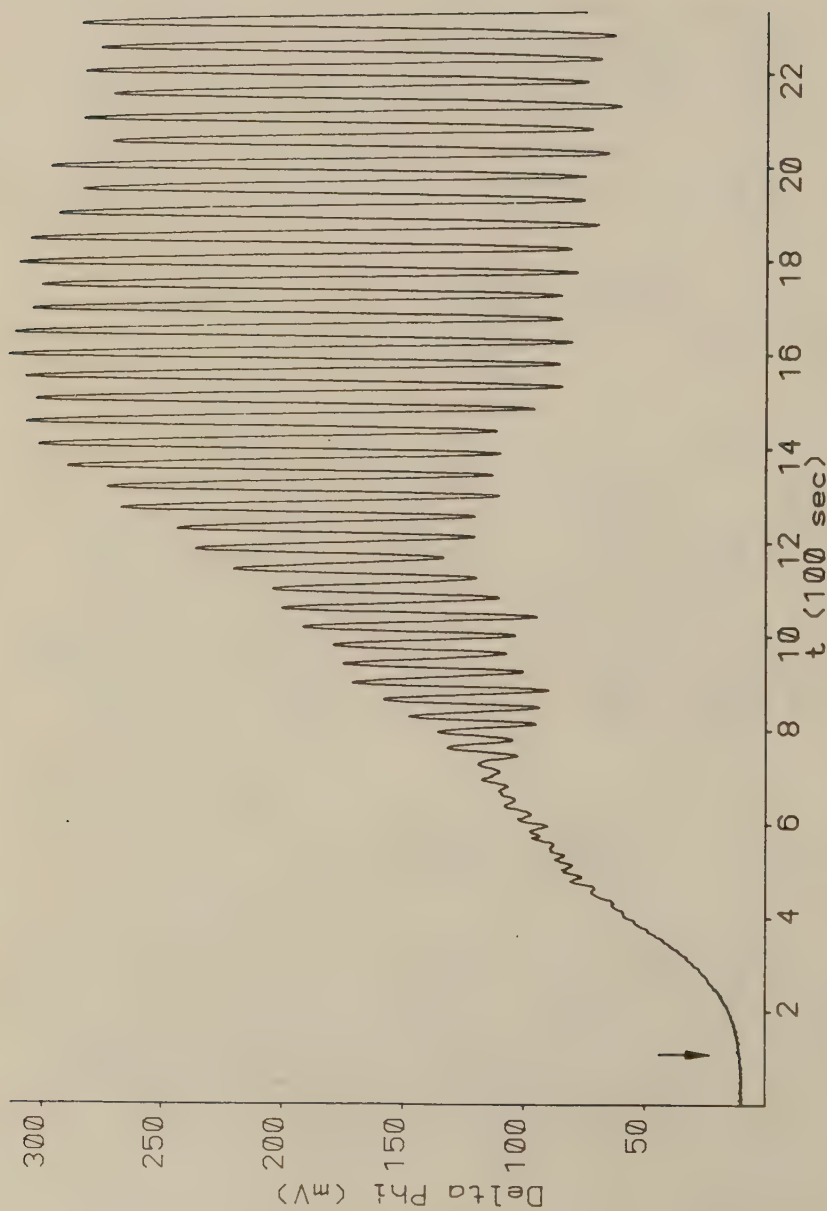


Abb. 6.7 Anwachsen der Oszillationen nach Erhöhen des Sauerstoffdrucks von 1.5 auf 2.0×10^{-4} Torr bei $T = 470$ K und $p_{CO} = 2.3 \times 10^{-5}$ Torr (Bereich H in Abb. 6.4)

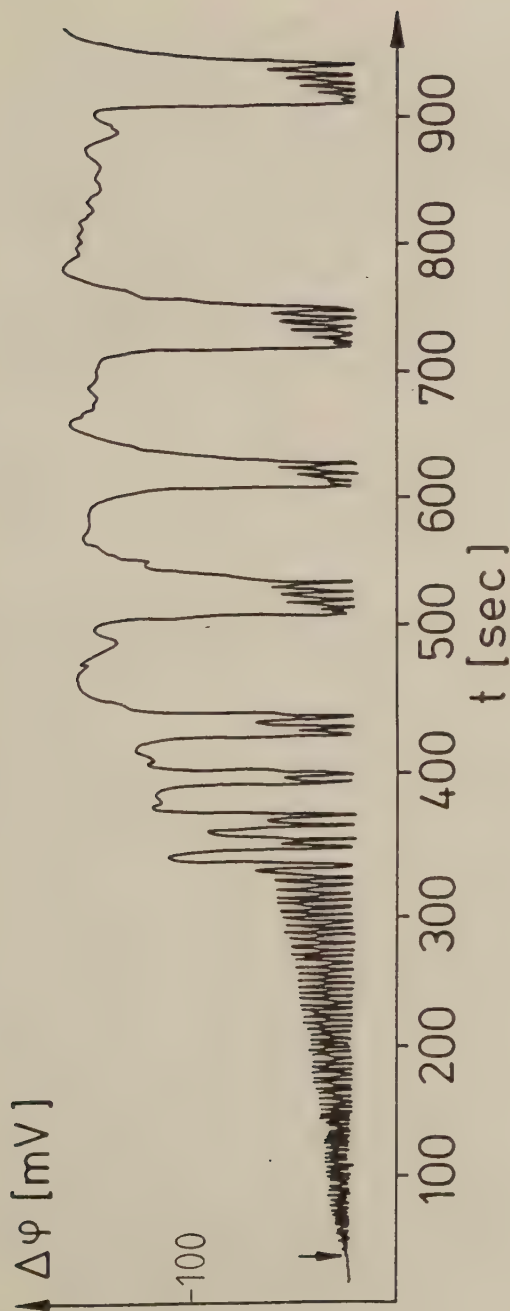


Abb. 6.8 Einschwingverhalten im mittleren Temperaturbereich (R)
 $p_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 6.6 \times 10^{-5}$ Torr, T erhöht von
528 auf 531.1 K innerhalb von etwa 5 sec

Auf eine quantitative Analyse des Frequenzverhaltens dieser Oszillationen wurde verzichtet, da die Perioden vielfach mit der Zeit (einige Stunden) merklich länger wurden und zudem das häufig beobachtete unregelmäßige Verhalten (Abb. 6.9) die Vergleichbarkeit der Hauptfrequenzen in Frage stellt. Qualitativ gilt jedoch das in Abschnitt 6.1 gesagte, insbesondere wurden die Oszillationen zu noch niedrigeren Temperaturen immer langsamer, so daß weitere Untersuchungen aus praktischen Gründen nicht mehr sinnvoll waren.

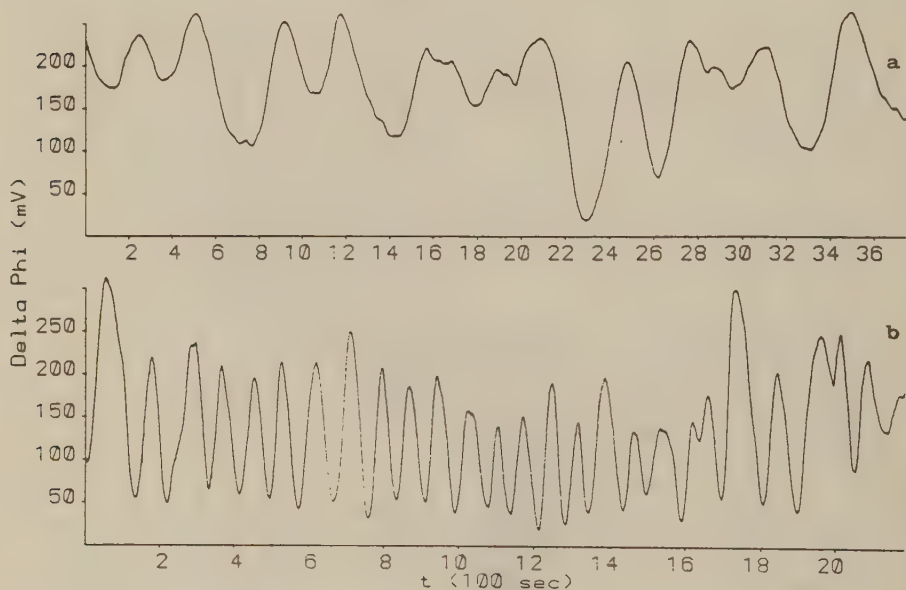


Abb. 6.9 Unregelmäßige Oszillationen bei niedriger Temperatur; $p_{O_2} = 5.2 \times 10^{-4}$ Torr; $p_{CO} = 1.5 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 440$ K (b) bzw. $p_{CO} = 1.2 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 400$ K (a)

Bei konstantem p_{O_2} , Erhöhen der Temperatur und entsprechendem Nachstellen von p_{CO} erfolgte der Übergang zu den Relaxationsformen dadurch, daß zunächst einzelne Schwingungen kleiner wurden und im Minimum immer weiter von

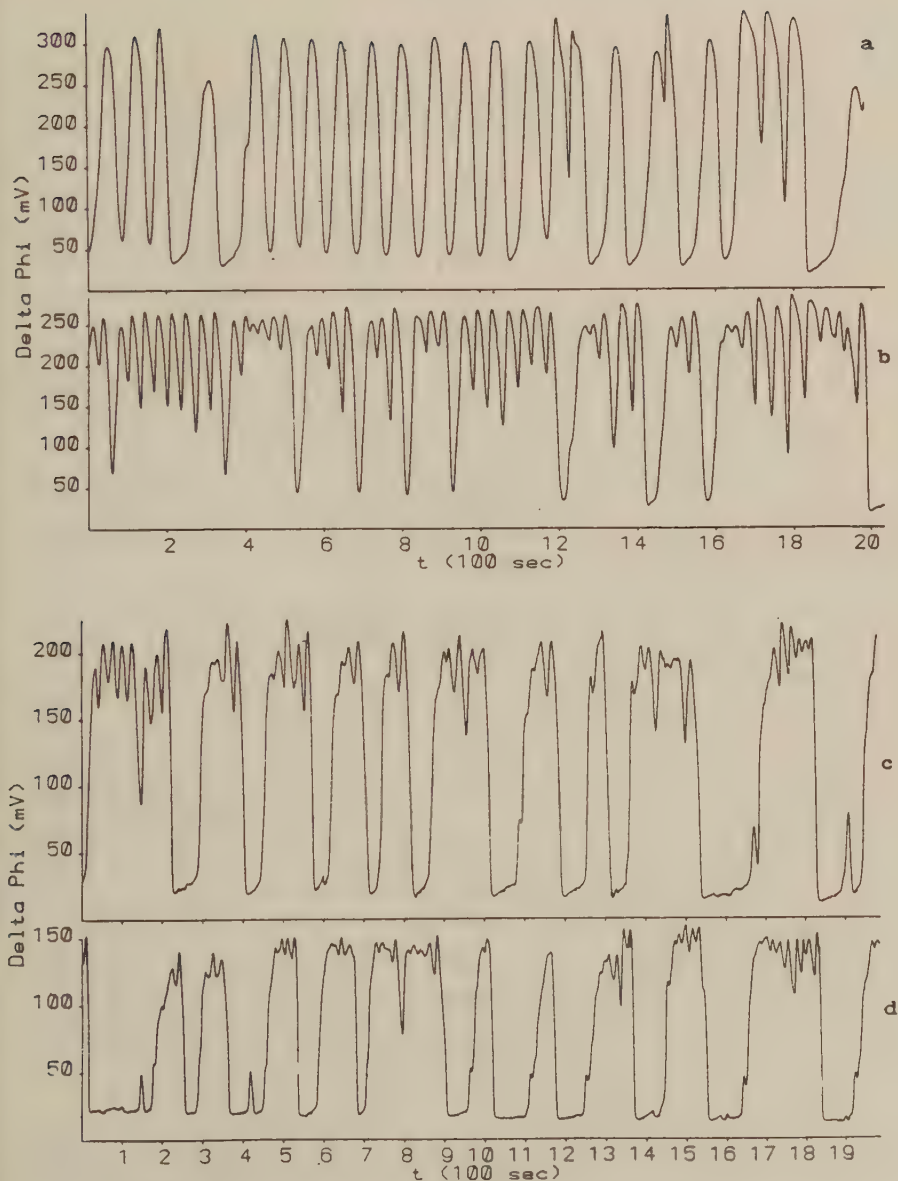


Abb. 6.10 Übergang von harmonischen (H) zu Relaxations-
oszillationen (R) bei 2×10^{-4} Torr O_2 ;
 $T = 480$ (a), 490 (b), 500 (c) und 510 K (d);
 $p_{CO} = 2.7$ (a), 3.5 (b), 4.3 (c) und 5.1 (d) $\times 10^{-5}$ Torr

dem zu β gehörigen $\Delta\varphi$ -Wert entfernt blieben, worauf schließlich Rechteckformen erhalten wurden, die zunächst nur auf dem oberen Niveau überlagerte kleinere Schwingungen aufwiesen (Abb. 6.10)

6.4 Verhalten bei mittleren Temperaturen

Bei den Relaxationsoszillationen im mittleren Temperaturbereich wurden typischerweise Amplituden zwischen 100 und 200 mV erhalten. Lediglich bei den höchsten untersuchten Drücken wurde diese Form bei hoher Temperatur mit Amplituden bis hinunter zu 10 mV festgestellt (vgl. Abb. 6.4 und 6.5, Daten für $p_{O_2} = 5.2 \times 10^{-4}$ Torr).

Die Breite der Oszillationsbedingungen war auf wenige Prozent von p_{CO} beschränkt und nahm erst beim Übergang zum harmonischen Hochtemperaturverhalten erkennbar zu.

Bei konstantem Sauerstoffdruck erwies sich die mittlere Häufigkeit der drastischen $\Delta\varphi$ -Änderungen ("Frequenz") als kaum temperaturabhängig; die überlagerten kleinen Schwingungen wurden jedoch immer schneller (Abb. 6.11). Dagegen nahm die Frequenz mit steigendem Druck stark zu (Abb. 6.12 und 6.13). Die Variationsbreite bei ein- und demselben p_{O_2} war allerdings beträchtlich (Abb. 6.14 und 6.15), zum einen wegen der doch vorhandenen (geringen) T-Abhängigkeit, zum anderen weil sich bei nicht optimaler p_{CO} -Einstellung längere Plateaus in der Nähe von α oder β ergaben mit selteneren drastischen $\Delta\varphi$ -Änderungen (Abb. 6.14 und 6.15).

Zu höheren Temperaturen wurden stabile kleine harmonische Oszillationen zunächst in der Nähe von α , dann auch in der Nähe von β beobachtet (Abb. 6.14). (Die Zuordnung zu R in Abb. 6.4 wurde jedoch beibehalten, solange dazwischen noch rechteckartige Formen mit größerer Amplitude existierten).

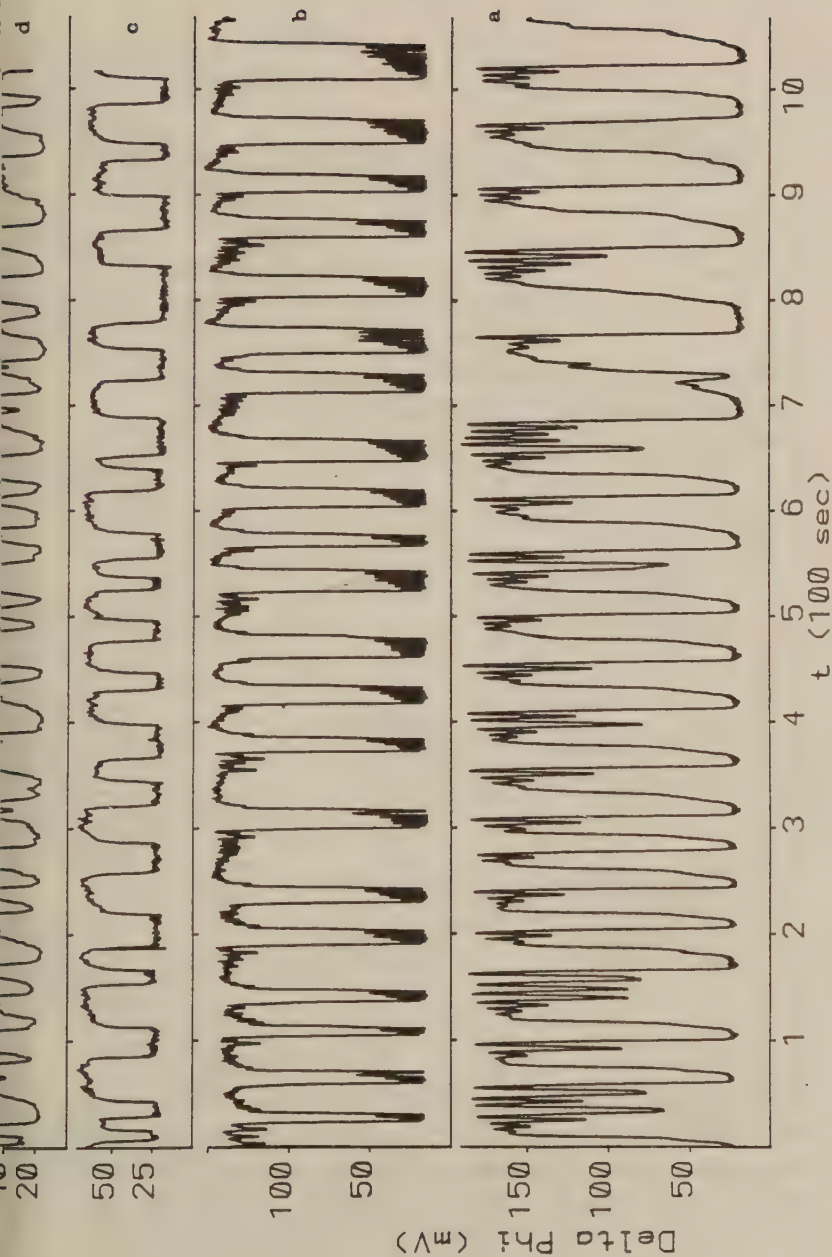


Abb. 6.11 Relaxationsoszillationen bei 5.2×10^{-4} Torr O_2 und

520 (a), 540 (b), 560 (c) und 580 K (d);

$PCO = 1.5, 1.6, 1.85$ und 2.0×10^{-4} Torr

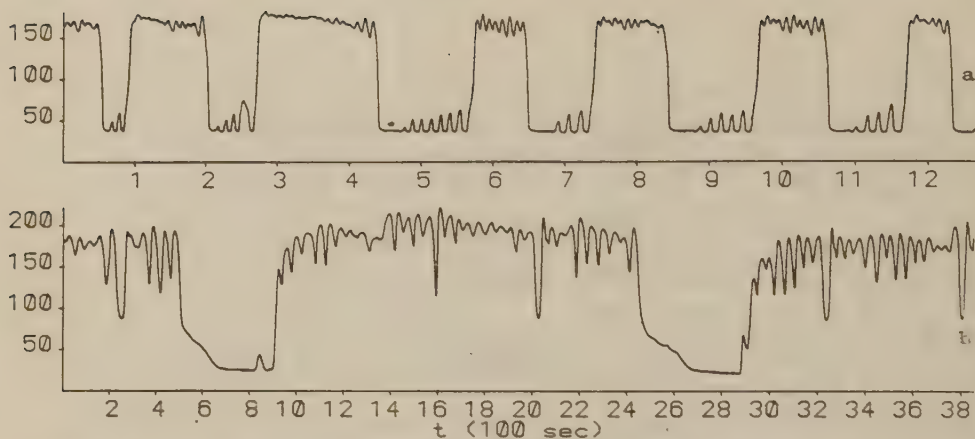


Abb. 6.12 Relaxationsoszillationen bei $p_{O_2} = 20$ (a) und 2 (b) $\times 10^{-5}$ Torr, $T = 520$ und 505 K, $p_{CO} = 60$ und 8×10^{-6} Torr

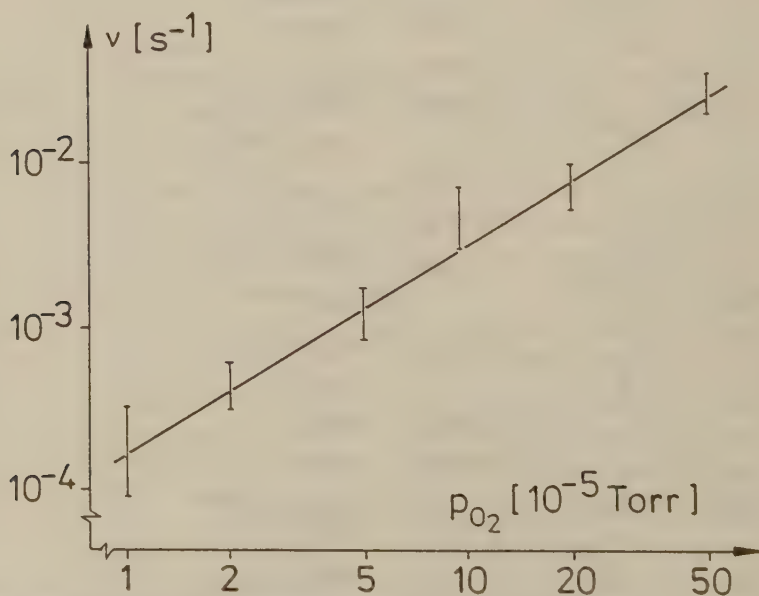


Abb. 6.13 Frequenz der Rechteckimpulse in Abhängigkeit von p_{O_2} bei Temperaturen zwischen 500 und 540 K. Die erhaltenen Frequenzen variierten etwa um einen Faktor von 2 . (Die große Unsicherheit bei 1×10^{-5} Torr O_2 rührt daher, daß dieser Wert aus einem Einzelereignis in 2 h geschätzt wurde.)

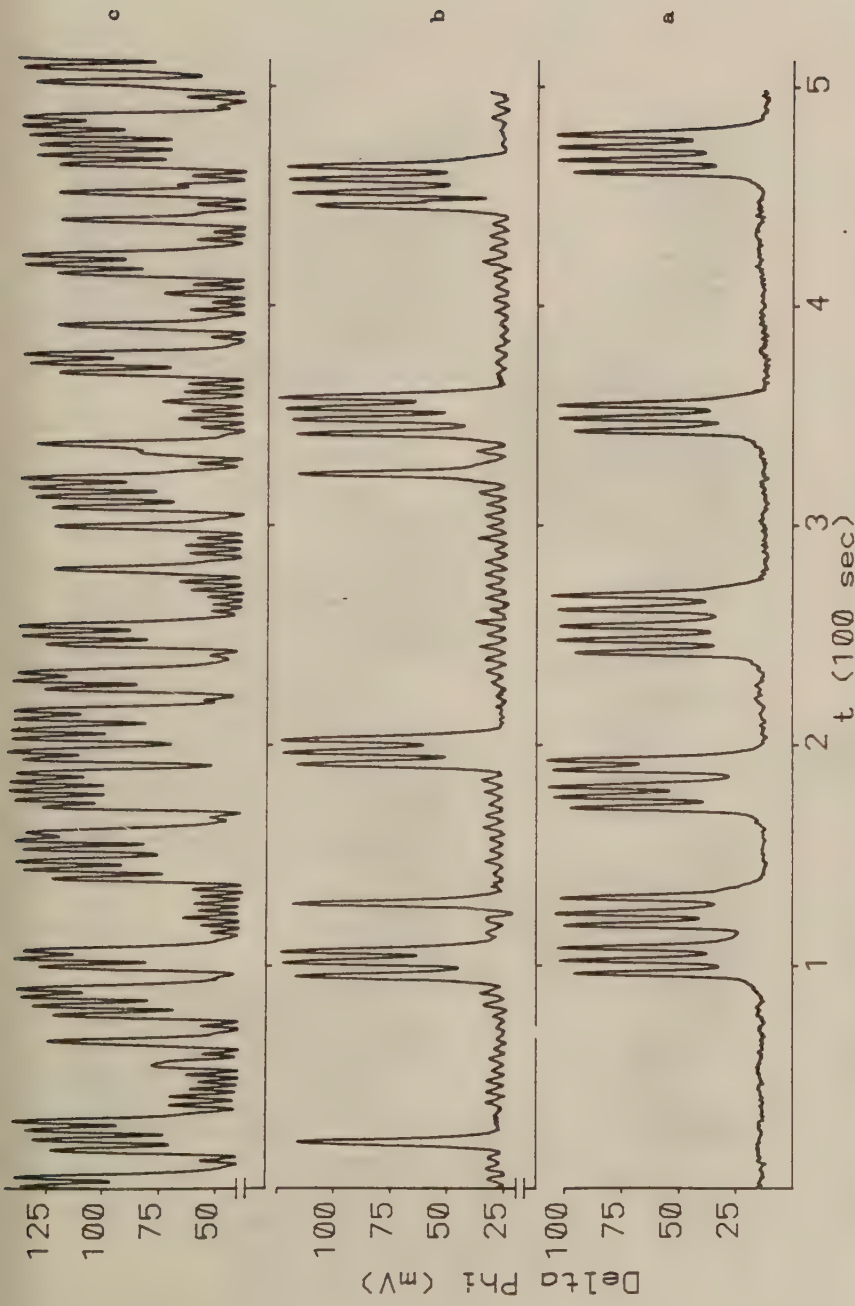


Abb. 6.14 Übergang von β nach α an Hand von Relaxationsoszillationen bei
 2×10^{-4} Torr O_2 und 7.5×10^{-5} Torr CO;
 $T = 533.5$ (a), 534.2 (b) und 535.1 K (c)

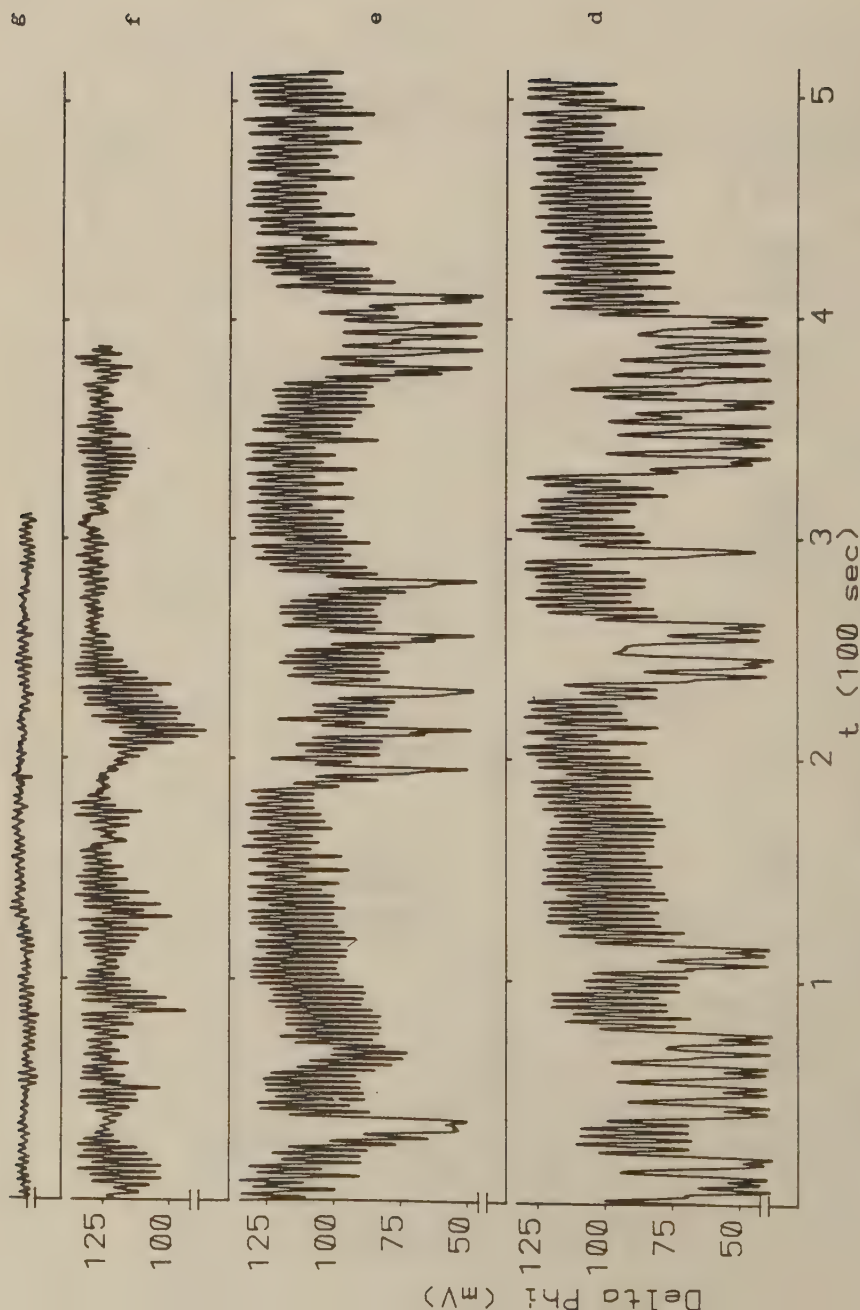


Abb. 6.15 Fortsetzung von Abb. 6.14;

$T = 536$ (d), 536.8 (e), 537 (f) und 537.5 K (g)

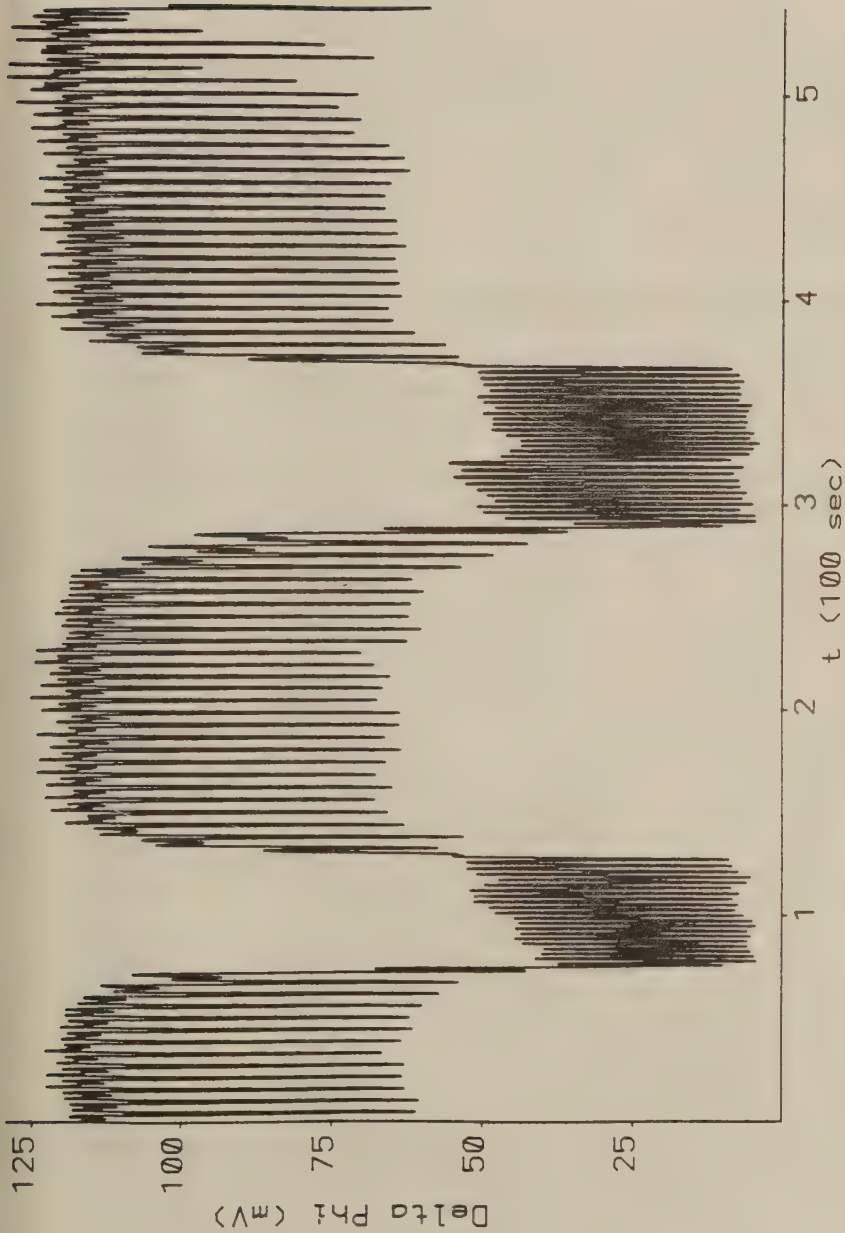


Abb. 6.16 Oszillationen bei $p_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 7.2 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 540$ K. Die kleinen überlagerten Schwingungen sind bei dem näher an $\propto$ befindlichen $\Delta\varphi$ -Niveau periodenverdoppelt.

Schließlich ergaben sich fließende Übergänge zum Hochtemperaturverhalten. Die in Abb. 6.16 gezeigte Messung verbindet die Rechteckform mit einer für die kleinen harmonischen Oszillationen typischen Eigenschaft, der Periodenverdopplung (Abschnitt 7).

6.5 Verhalten bei hohen Temperaturen

Bei hohen Temperaturen wurden Oszillationen mit Amplituden unter 100 mV erhalten, die bei Annäherung an die obere T-Grenze kontinuierlich gegen null gingen.

Der Bereich wurde in diesem Gebiet breiter, so daß p_{CO} um bis zu 12% variiert werden konnte (Abb. 6.17).

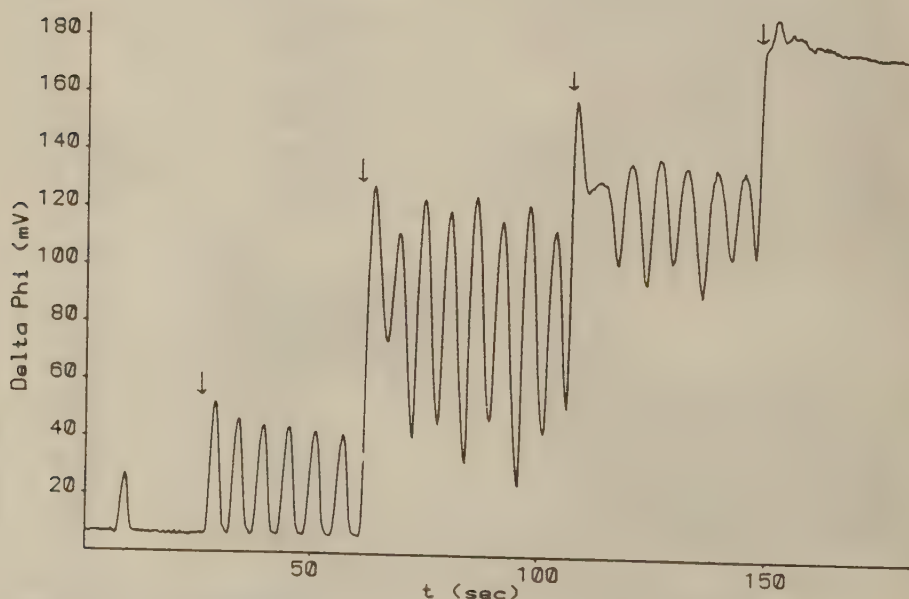


Abb. 6.17 Änderung des Oszillationsverhaltens bei schrittweiser Verminderung des CO-Drucks von 2.15 auf 1.9×10^{-5} Torr ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K)

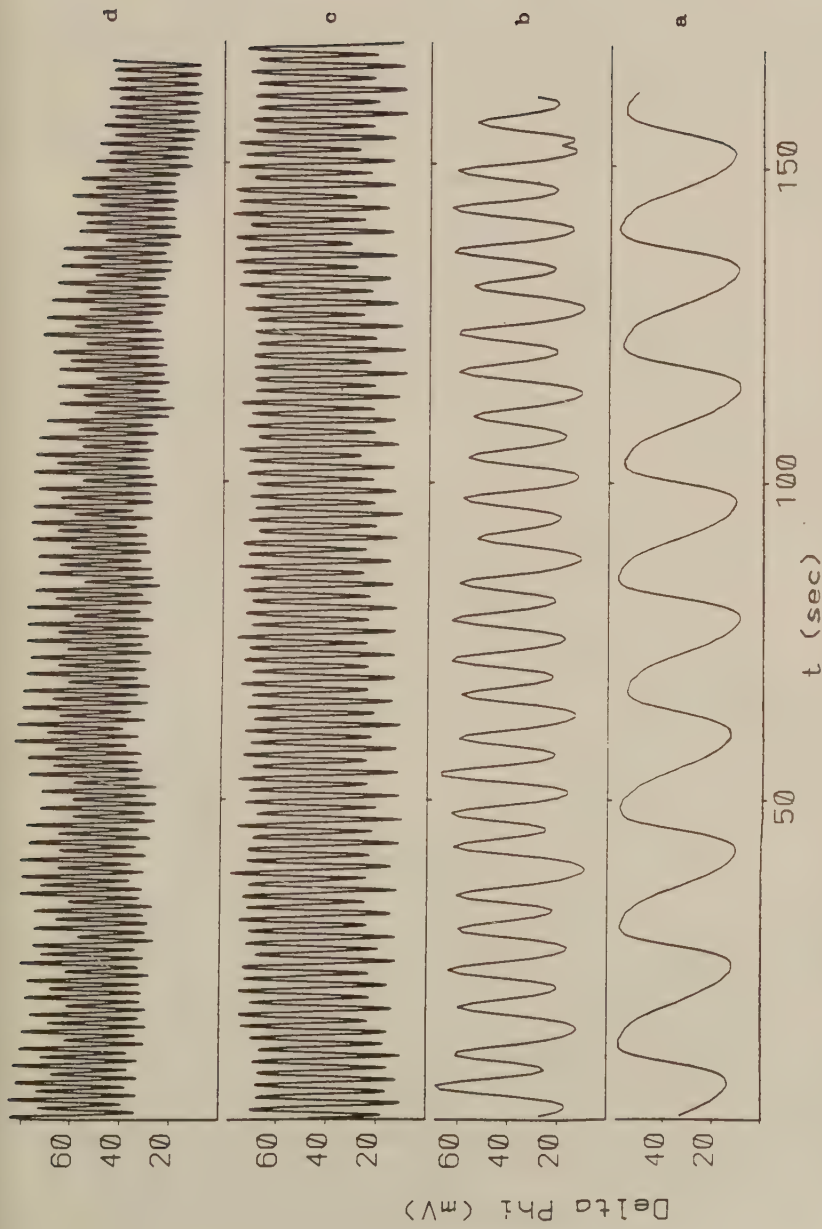


Abb. 6.18 Oszillationen (h) bei 540 K und 2 (a), 5 (b), 8 (c) und 10 (d) $\times 10^{-5}$ Torr O_2 ($p_{GO} = 1, 2.25, 4.2$ und 4.7×10^{-5} Torr)

Dabei wurden Frequenzen bis zu 1 Hertz beobachtet, bei hohem Druck sogar leicht darüber; letztere waren jedoch schwer vom Rauschen des $\Delta\varphi$ -Meßsystems zu trennen, da natürlich zur Untersuchung derart schneller Vorgänge die Dämpfung (Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers) reduziert werden mußte. Die Druckabhängigkeit der durch FFT (Abschnitt 3) bestimmten Hauptfrequenz erwies sich als ähnlich stark ausgeprägt wie in 6.4 (Abb. 6.18 und 6.19).

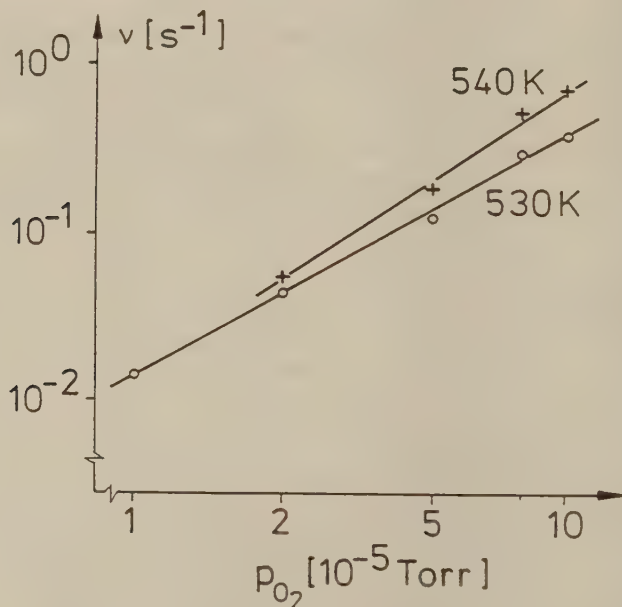


Abb. 6.19 Änderung der Hauptfrequenz mit dem Druck bei zwei verschiedenen Temperaturen. p_{CO} wurde jeweils so gewählt, daß Oszillationen etwa in der Mitte zwischen α und β stattfanden.

Bei konstantem Sauerstoffdruck nahm die Hauptfrequenz mit steigender Temperatur zu, knapp unterhalb der Oszillationsgrenze wieder leicht ab (Abb. 6.20). Dabei wurde, um vergleichbare Vorgänge zu erhalten, p_{CO} jeweils so nachgeregelt,

daß einfach- und doppelperiodische Oszillationen resultierten.

Durch Konstanthalten von zwei Parametern (Drücke bzw. p_{O_2} und T) und geringe Variation des dritten (T bzw. p_{CO}) wurden charakteristische Änderungen der Periodizität der Oszillationen festgestellt, die im folgenden Abschnitt en détail beschrieben werden.

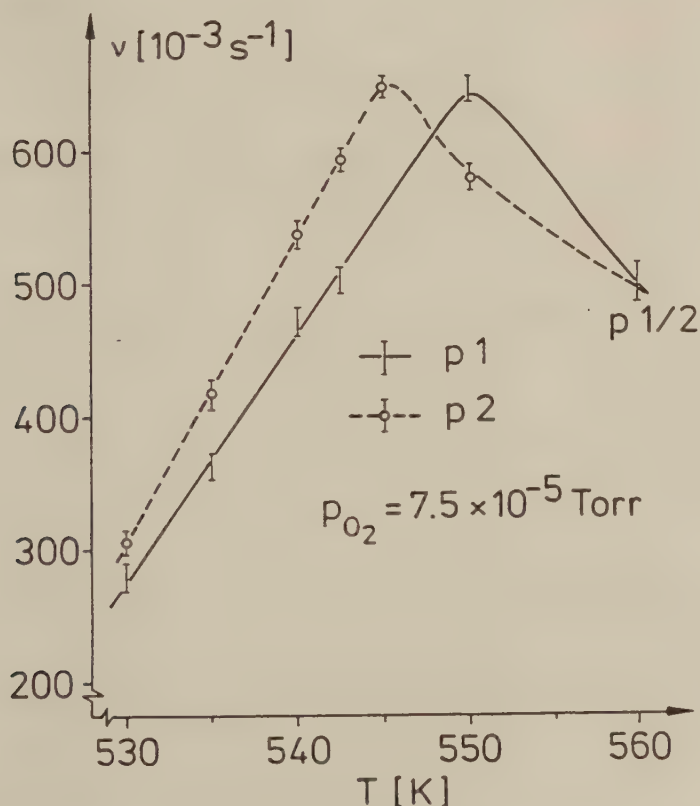


Abb. 6.20 Änderung der Hauptfrequenz mit der Temperatur bei $p_{O_2} = 8 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ für Oszillationen der Periodizität 1 und 2 (Bei 560 K waren die Amplituden zu klein, um noch unterschiedliche Peakhöhen unterscheiden zu können.)

7. Übergänge von periodischem zu aperiodischem Verhalten

"Sic, quae permissis fluitare videtur habenis,
Fors patitur frenos ipsaque lege meat."

(A. M. S. Boethius, Phil. Consol. L. V)

7.1 Periodizität in Abhängigkeit der Betriebsparameter

Im Hochtemperaturbereich wurden bei Konstanthalten zweier Parameter und geringfügiger Variation des dritten charakteristische Änderungen des Oszillationsverhaltens festgestellt, die auf Übergänge zum Chaos hinweisen /263/.

Zunächst wurden Sauerstoffdruck und Temperatur beibehalten, während p_{CO} in kleinen Schritten variiert wurde. Die Abschätzung des Druckes erfolgte über Markierungen am Leakventil (Abschnitt 2.3).

Beim Übergang von β nach α (Erniedrigen von p_{CO}) setzten zunächst kleine periodische Oszillationen in der Nähe von β ein (Abb. 7.1 a), die dann an Amplitude und Frequenz zunahmen (b). Es folgte Periodenverdopplung (c) und schließlich unregelmäßiges Verhalten (d). Zwei aufeinanderfolgende Periodenverdopplungen sind in Abb. 7.2 dargestellt; manchmal traten auch Periodenverdreifungen auf (Abb. 7.3).

Die multiplen Periodizitäten sind in den Fourierspektren an den Intensitätszunahmen bei $1/2$, $1/3$ und $2/3$ bzw. $1/4$, $1/2$, $3/4$ der jeweiligen Hauptfrequenz ν_m deutlich zu erkennen (Abb. 7.4, 7.5 und 7.13). Die entsprechend zu höheren Frequenzen verschobenen Intensitäten (bei $3/2$, $4/3$ und $5/3$ bzw. $5/4$, $3/2$ und $7/4$ ν_m) nehmen dagegen nur wenig zu. Bei den aperiodischen Zeitserien finden sich im Periodogramm deutlich verbreiterte Verteilungen mit ausgeprägter Intensitätszunahme bei niedrigen Frequenzen (Abb. 7.4 und 7.13).

Ähnliche Phänomene wurden bei konstanten Drücken und schrittweiser Temperaturerhöhung beobachtet. Diese Messungen erwiesen sich jedoch als schwieriger, da es nach einer Änderung

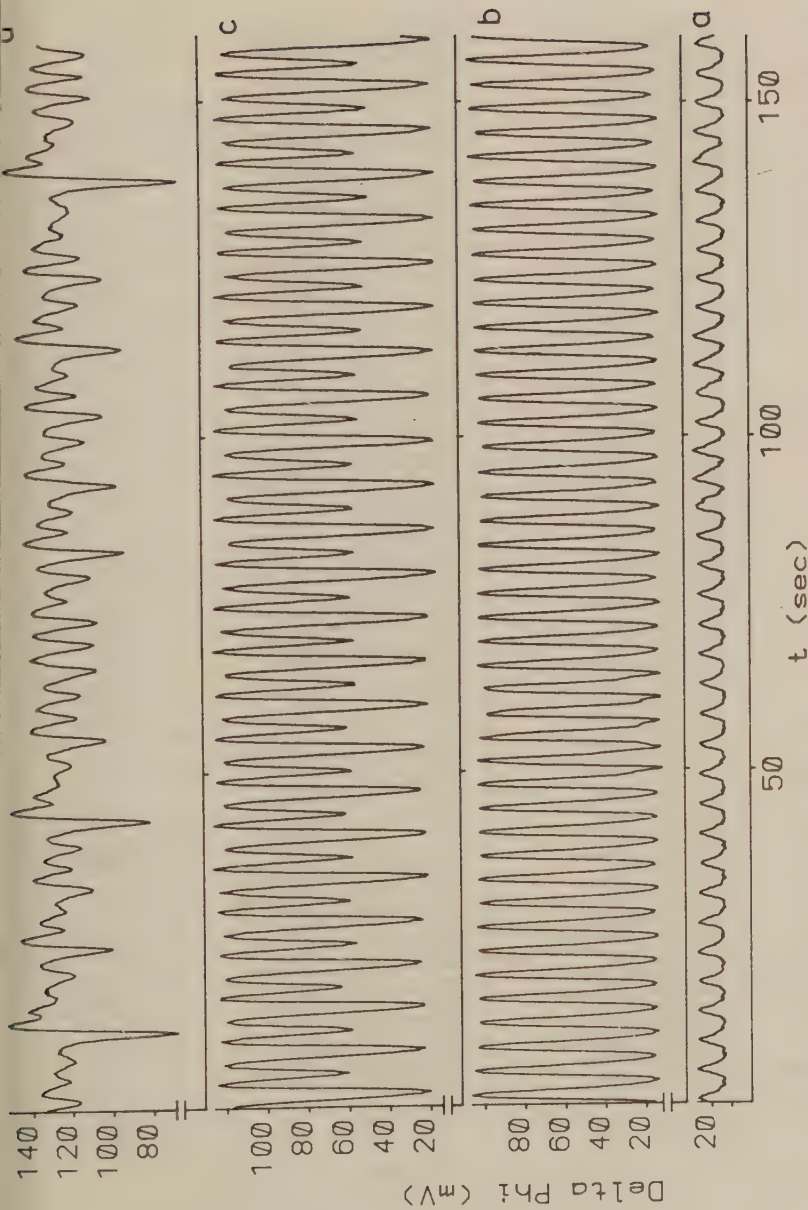


Abb. 7.1 Änderung des Oszillationsverhaltens mit P_{CO} , der von 4.2×10^{-5} Torr (a) auf 3.9×10^{-5} Torr (d) erniedrigt wurde ($P_{O_2} = 8 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K)

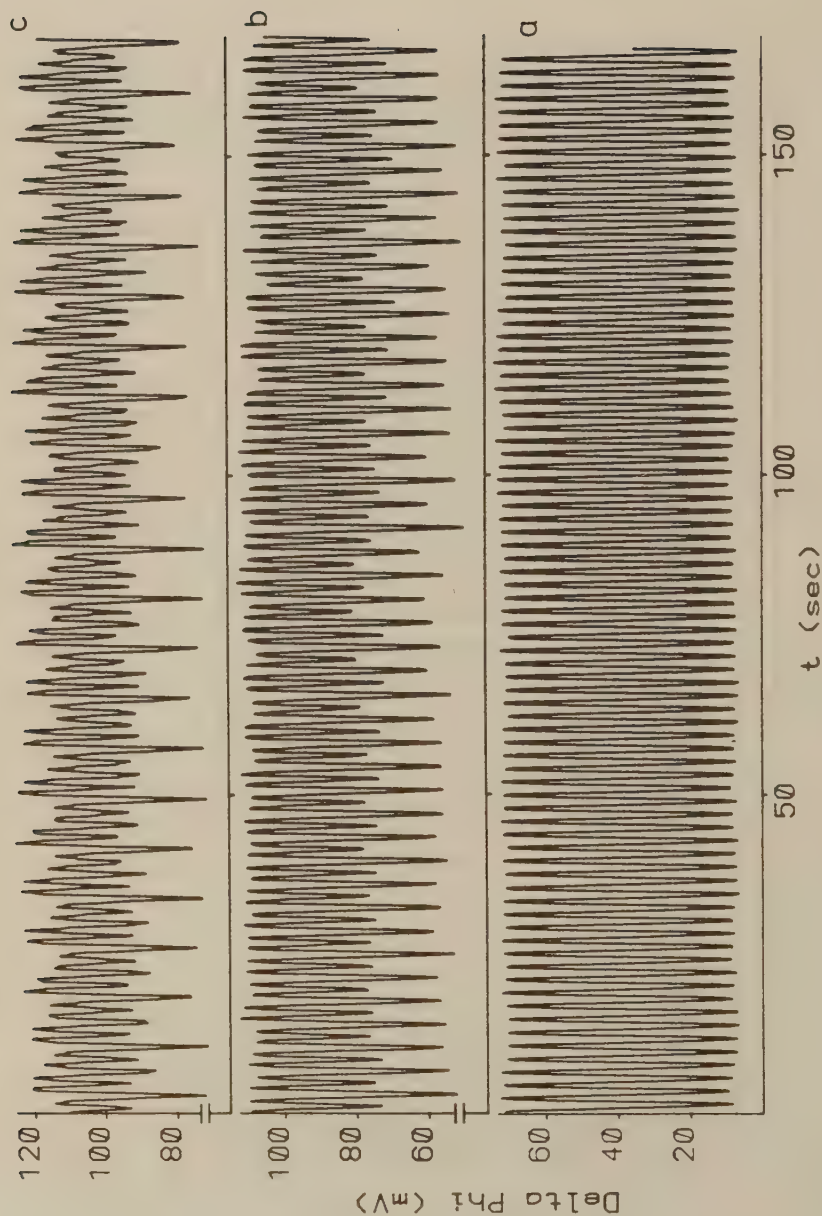


Abb. 7.2 Zwei aufeinanderfolgende Periodenverdopplungen bei Erniedrigung von p_{CO} von 4.4 (a) auf 4.2 (c) $\times 10^{-5}$ Torr ($p_{O_2} = 8 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 540$ K)

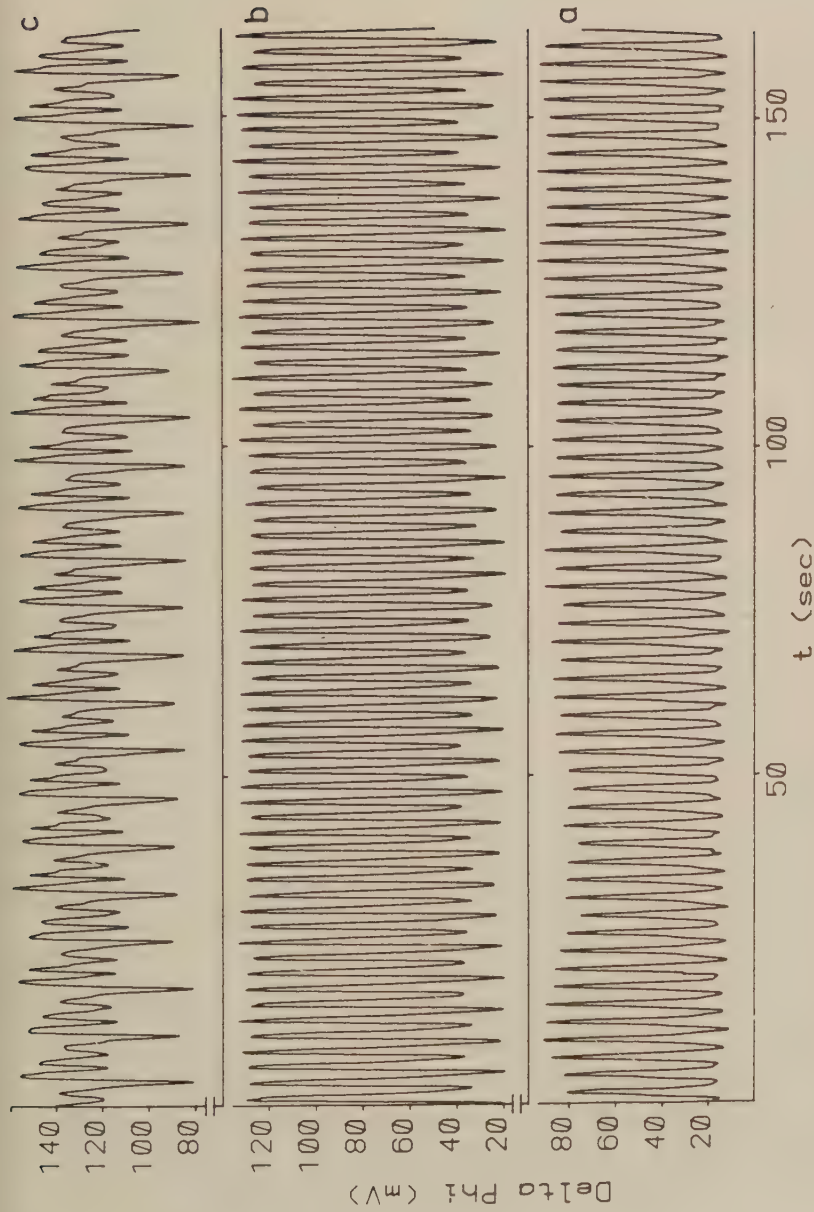


Abb. 7.3 Auftreten einer dreifach-periodischen Zeitserie bei 8×10^{-5} Torr O_2 und 535 K; $p_{CO} = 4.3$ (a), 4.2 (b) und 4.0 (c) $\times 10^{-5}$ Torr

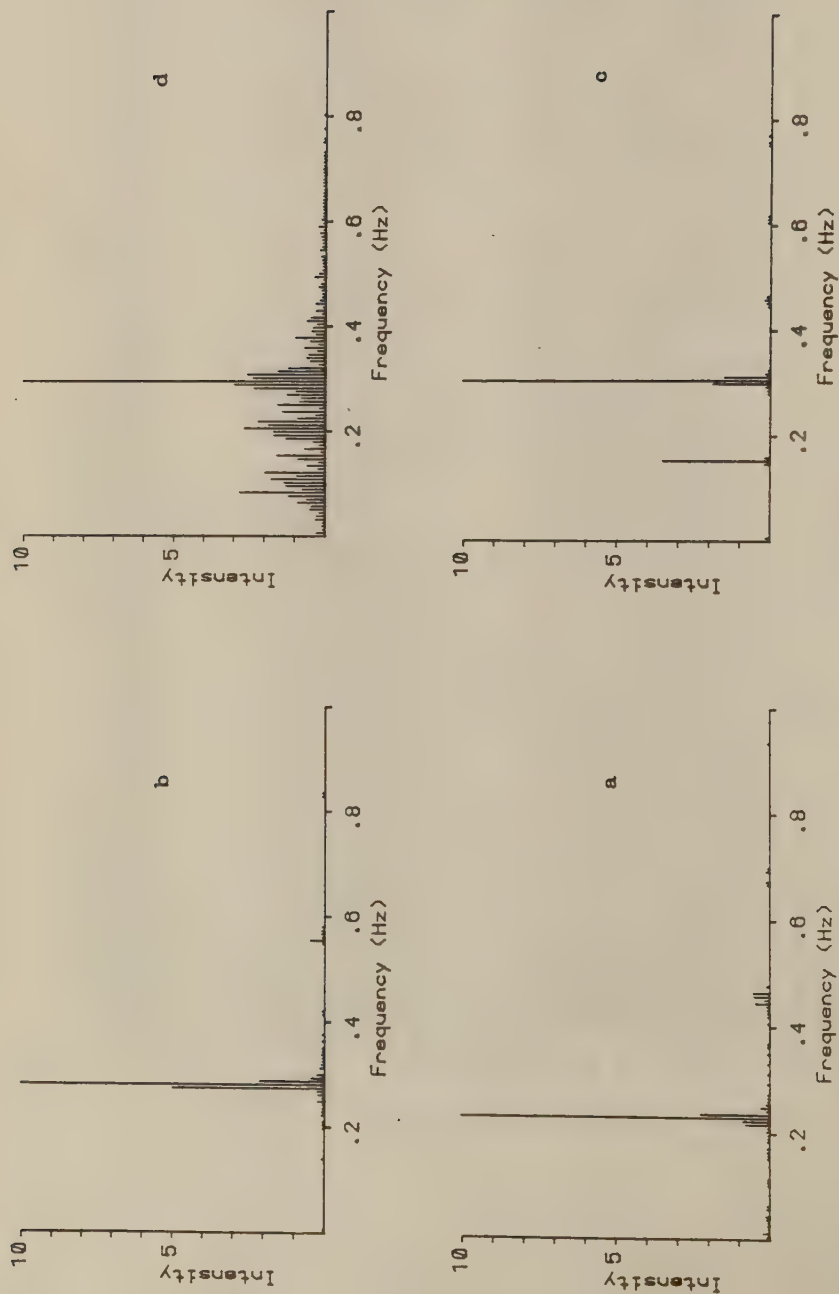


Abb. 7.4 Frequenzspektren der Zeitserien aus Abb. 7.1 a-d
Periodenverdopplung (c) und unregelmäßiges Verhalten (d)

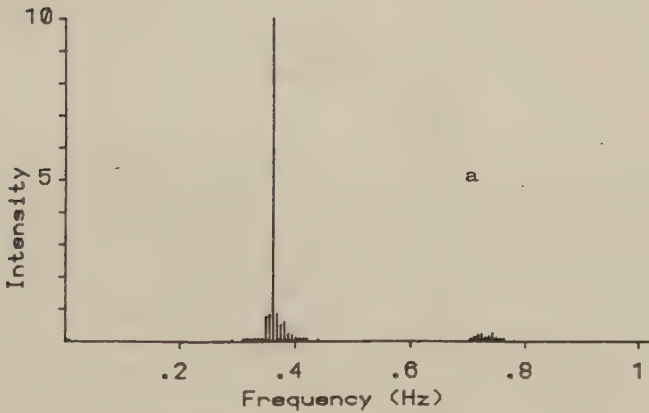
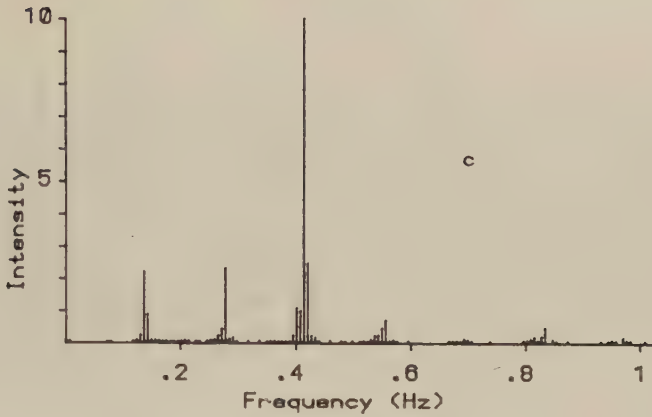


Abb. 7.5 Frequenzspektren der Zeitserien aus Abb. 7.3 a und c (Periodenverdreifung)

von T wesentlich länger dauerte, bis sich ein stabiles Muster einstellte, als bei Variation von p_{CO} . Periodizitäten größer als zwei konnten nicht sicher identifiziert werden. Eine Zusammenstellung zweier Meßreihen, bei denen einmal T und einmal p_{CO} konstant gehalten wurde, findet sich in Abb. 7.6.

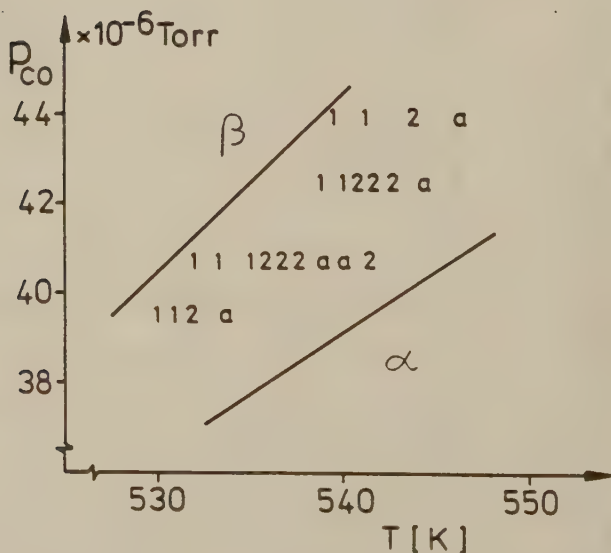
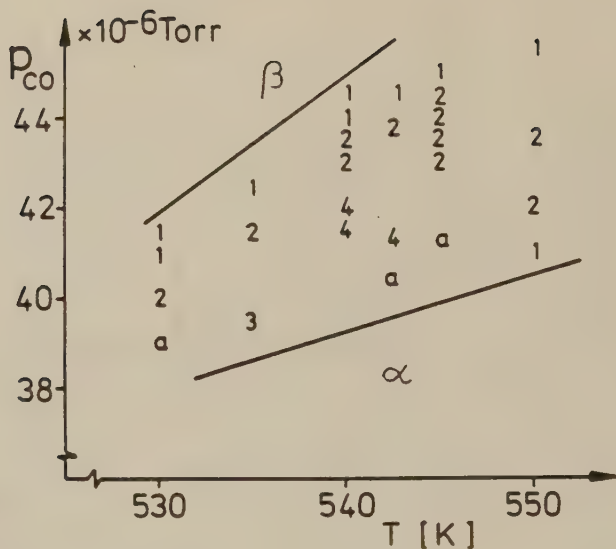


Abb. 7.6 Periodizitäten bei 8×10^{-5} Torr O_2 in Abhängigkeit von P_{CO} und T . Die etwas unterschiedliche Lage der Bereiche bei konstanter Temperatur (oben) und konstantem Druck (unten) erklärt sich daraus, daß sich die vorgenommenen Relativeinstellungen des Druckes in verschiedenen Meßreihen nicht quantitativ reproduzieren lassen. (a = aperiodisch)

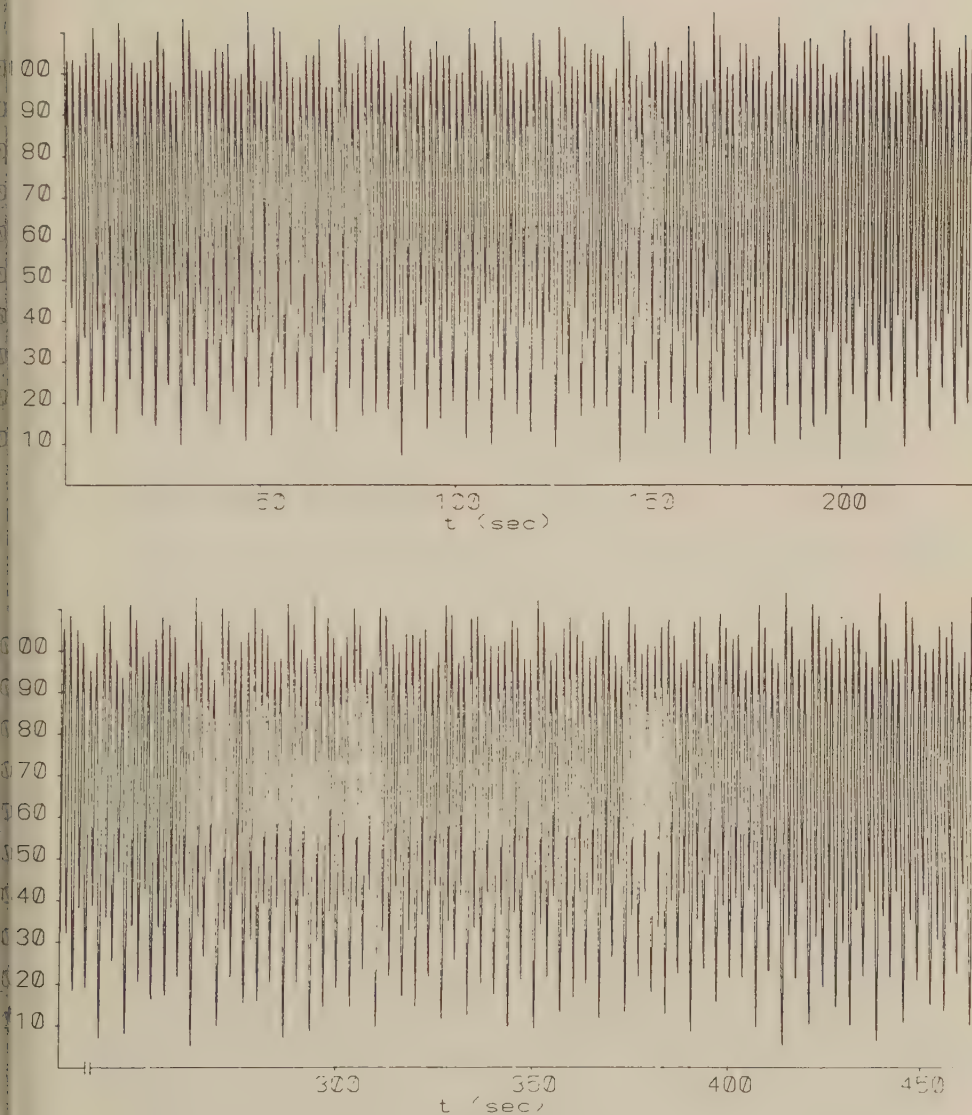


Abb. 7.7 Unregelmäßige Oszillationen mit wiederkehrenden Mustern ($p_{O_2} = 8 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 542.5$ K, $p_{CO} = 4 \times 10^{-5}$ Torr)

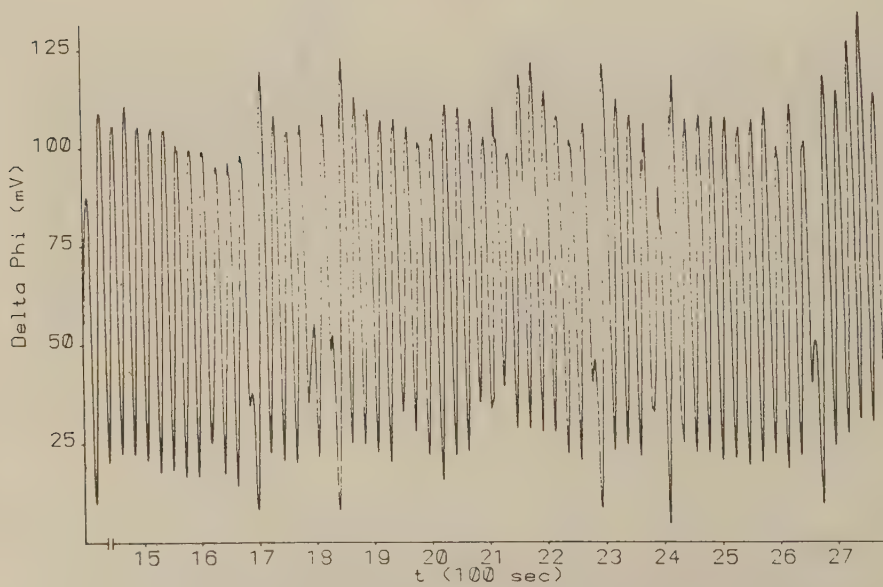
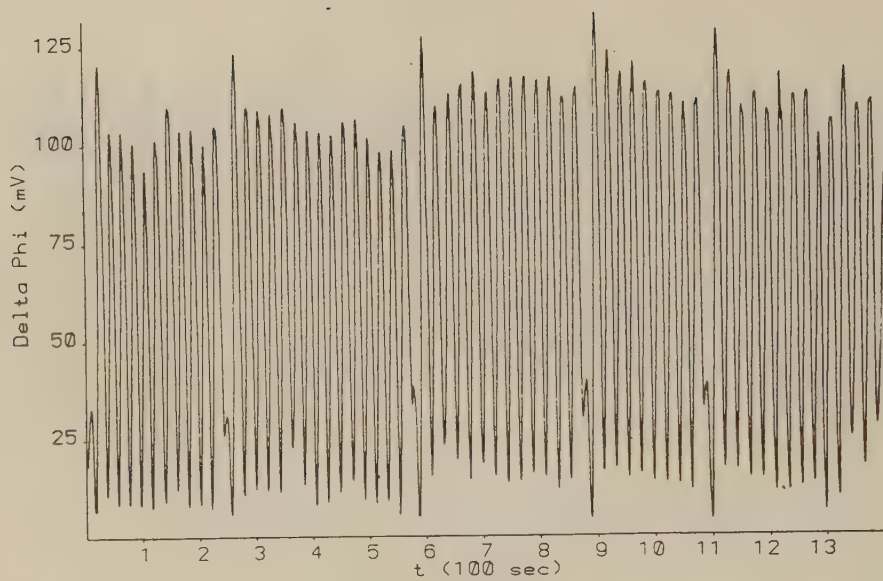


Abb. 7.8 Oszillationen bei $p_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 520$ K
und $p_{CO} = 9 \times 10^{-6}$ Torr

Komplexere Muster aus noch mehr einzelnen Oszillationen tauchten gelegentlich auf, etwa solche aus 4 und 6 Peaks in Abb. 7.7, die jedoch in unregelmäßiger Folge aneinandergereiht und durch Bereiche ohne erkennbare Ordnung voneinander getrennt waren.

In Abb. 7.8 scheinen noch größere Muster eine Rolle zu spielen, die kleinen Schwingungen haben aber keinen festen Abstand. Derartige Oszillationen waren darüberhinaus schwer zu reproduzieren, also wohl nur in einem sehr engen Bereich der äußeren Parameter existent.

7.2 Bifurkationsschema

Zur genaueren Untersuchung der beschriebenen Phänomene wurde der CO-Druck durch entsprechende Wahl des Vordrucks (Abschnitt 2.3) bei 7.5×10^{-5} Torr Sauerstoff und 540 K in kleinen Schritten ($\approx 1\%$) reduziert. Die erhaltenen Zeitserien sind in Abb. 7.9 bis 7.12 zusammengestellt. Nach anfänglicher Zunahme der Amplitude der einfachperiodischen Oszillationen (Abb. 7.9) erfolgt Periodenverdopplung, die mit weiter abnehmendem CO-Druck ausgeprägter wird (Abb. 7.10). Kurz nach der zweiten Periodenverdopplung (Abb. 7.11) ändert sich das Verhalten erneut, wobei sich zunächst eine Zeitserie ergibt, die zwar etwas unregelmäßig verläuft, jedoch deutlich auf eine Periodizität von sechs hinweist, da jedes sechste Minimum stärker ausgeprägt ist als alle anderen (Abb. 7.12 a). Bei weiterer Annäherung an α wird das Verhalten aperiodisch.

Die Hauptfrequenz (FFT, Abb. 7.13) und Varianz (als Maß für die Amplitude) der Zeitserien nehmen zu den stationären Zuständen hin ab und erreichen etwa in der Mitte ihre größten Werte (Abb. 7.14).

Die Aufstellung des zugehörigen Bifurkationsschemas (Abb. 7.16) /25, 26, 203, 279/ erfolgte durch Ausmessen der (durchschnittlichen) $\Delta\varphi$ -Werte der jeweiligen Extrema, wie in Abb. 7.15 an einem vergrößerten Ausschnitt angedeutet.

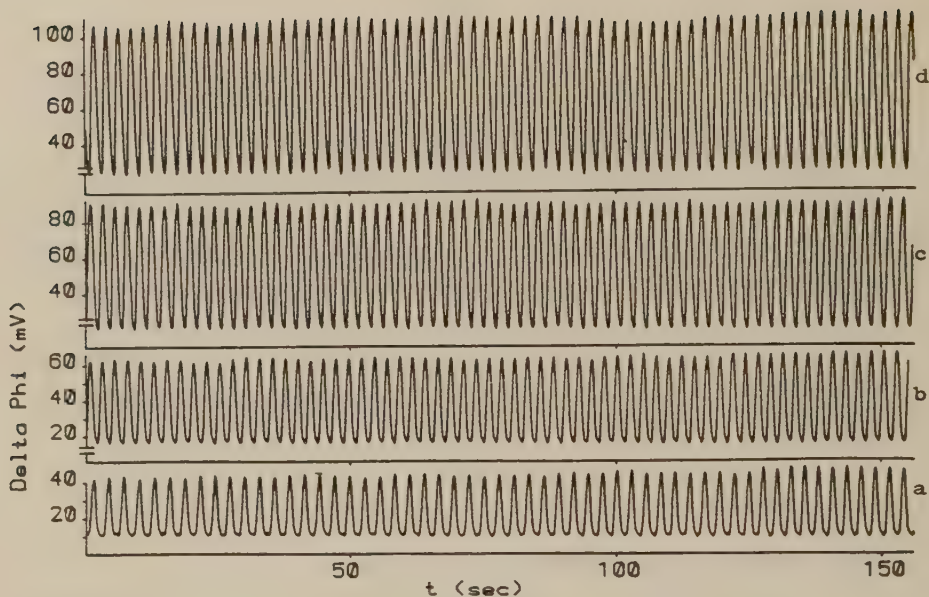


Abb. 7.9 Änderung des oszillatorischen Verhaltens bei 7.5×10^{-5} Torr O_2 und 540 K bei schrittweiser Erniedrigung von p_{CO} von 3.84 (a) über 3.77 (b) und 3.71 (c) auf 3.66 (d) $\times 10^{-5}$ Torr

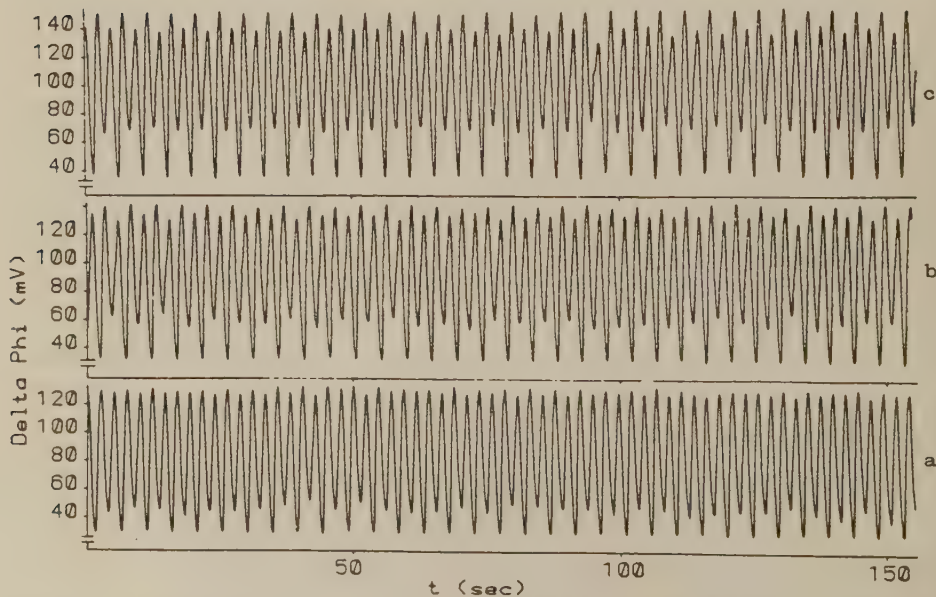


Abb. 7.10 wie Abb. 7.9, $p_{CO} = 3.63$ (a), 3.61 (b) und 3.57 (c) $\times 10^{-5}$ Torr

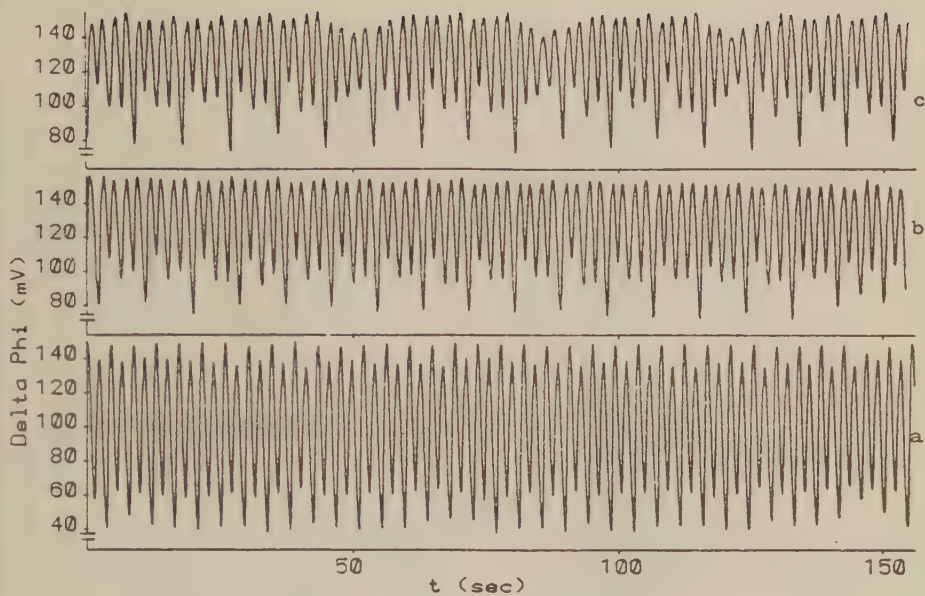


Abb. 7.11 wie Abb. 7.9, $p_{CO} = 3.54$ (a), 3.51 (b) und 3.49 (c) $\times 10^{-5}$ Torr

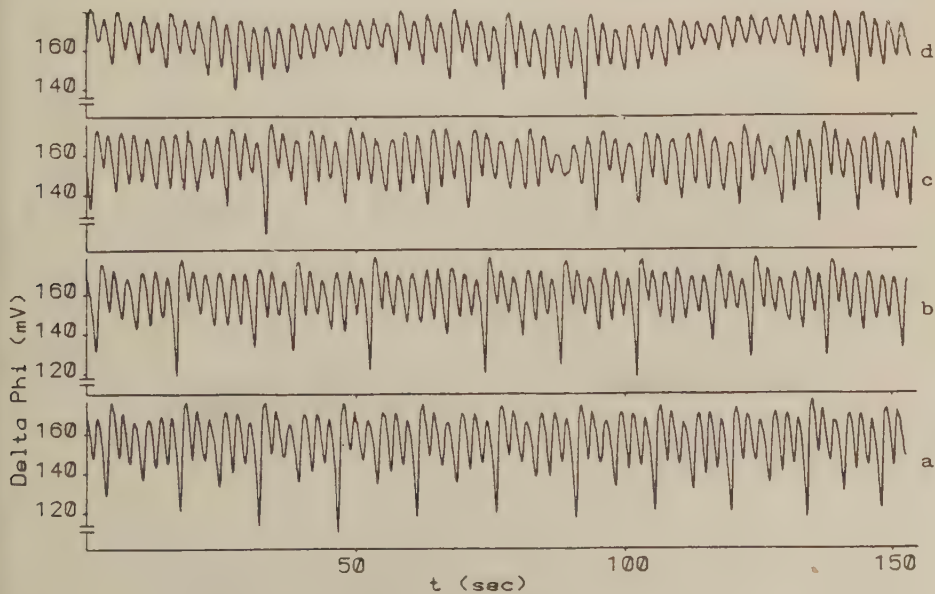


Abb. 7.12 wie Abb. 7.9, $p_{CO} = 3.43$ (a), 3.42 (b), 3.40 (c) und 3.38 (d) $\times 10^{-5}$ Torr

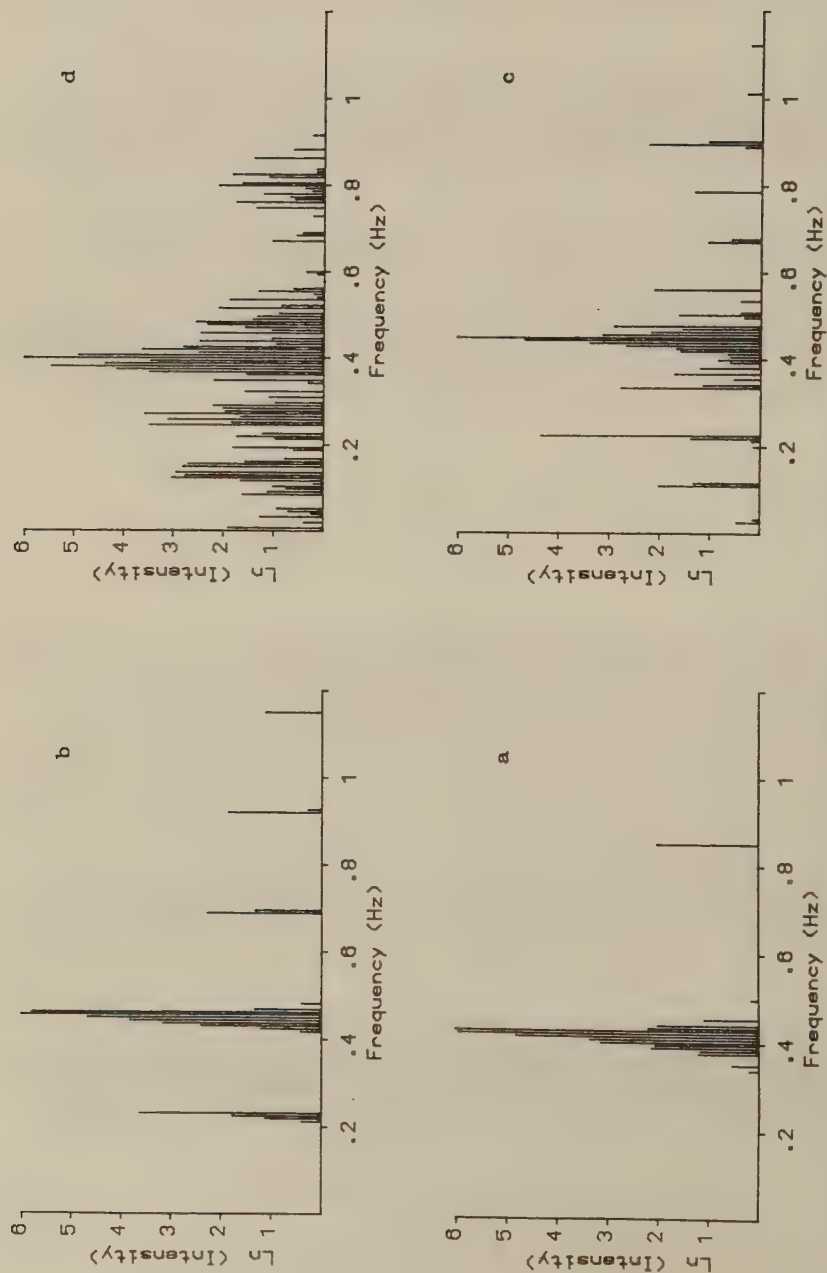


Abb. 7.13 Frequenzspektren mit logarithmischer Intensitätsskala je einer Zeitserie aus
Abb. 7.9-7.12; $p_{CO} = 3.71$ (a), 3.57 (b), 3.49 (c), und 3.40 (d) $\times 10^{-5}$ Torr

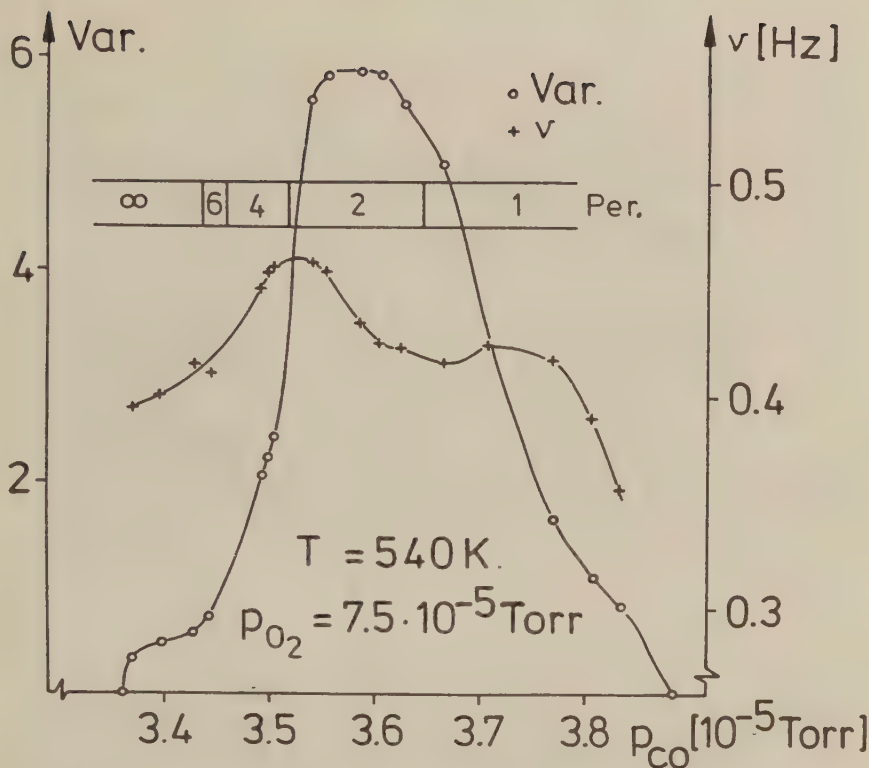


Abb. 7.14 Änderung von Hauptfrequenz und Varianz in Abhängigkeit von p_{CO} (Vgl. Abb. 7.9-7.12)

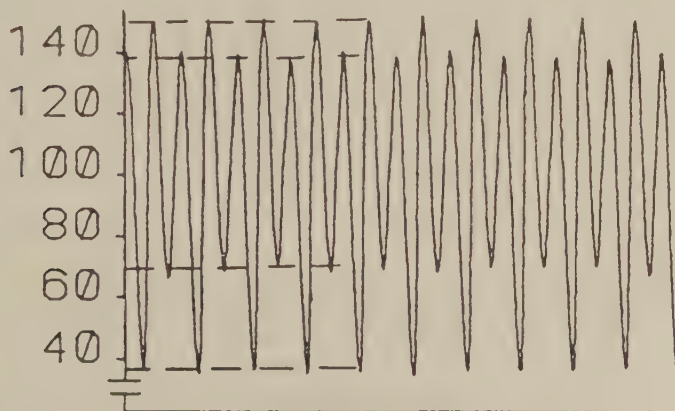


Abb. 7.15 Ausmessen der $\Delta\varphi$ -Extrema am Beispiel einer periodenverdoppelten Zeitserie

Für die aperiodischen Oszillationen wurde jeweils ein senkrechter Balken eingezeichnet, der das absolute Minimum mit dem absoluten Maximum verbindet. Ab Periodizität 4 weisen nicht mehr alle Extrema unterschiedliche Werte auf (Abb. 7.16).

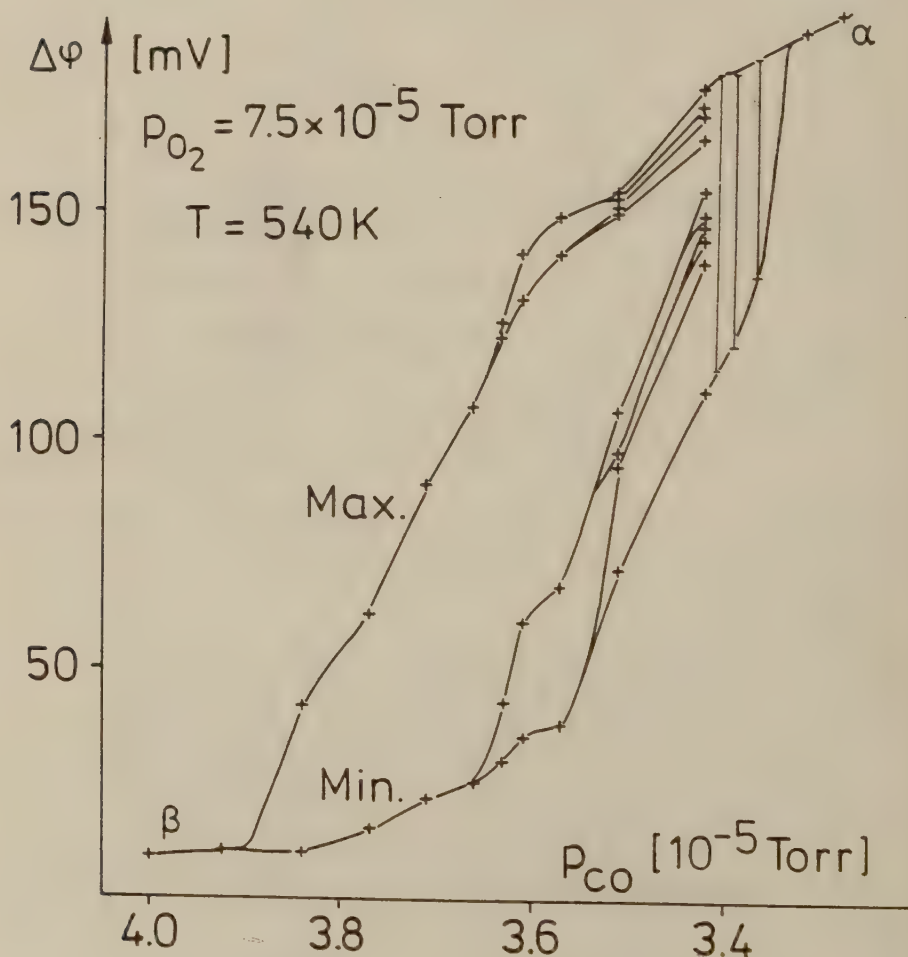


Abb. 7.16 Bifurkationsdiagramm mit p_{CO} als Kontrollparameter

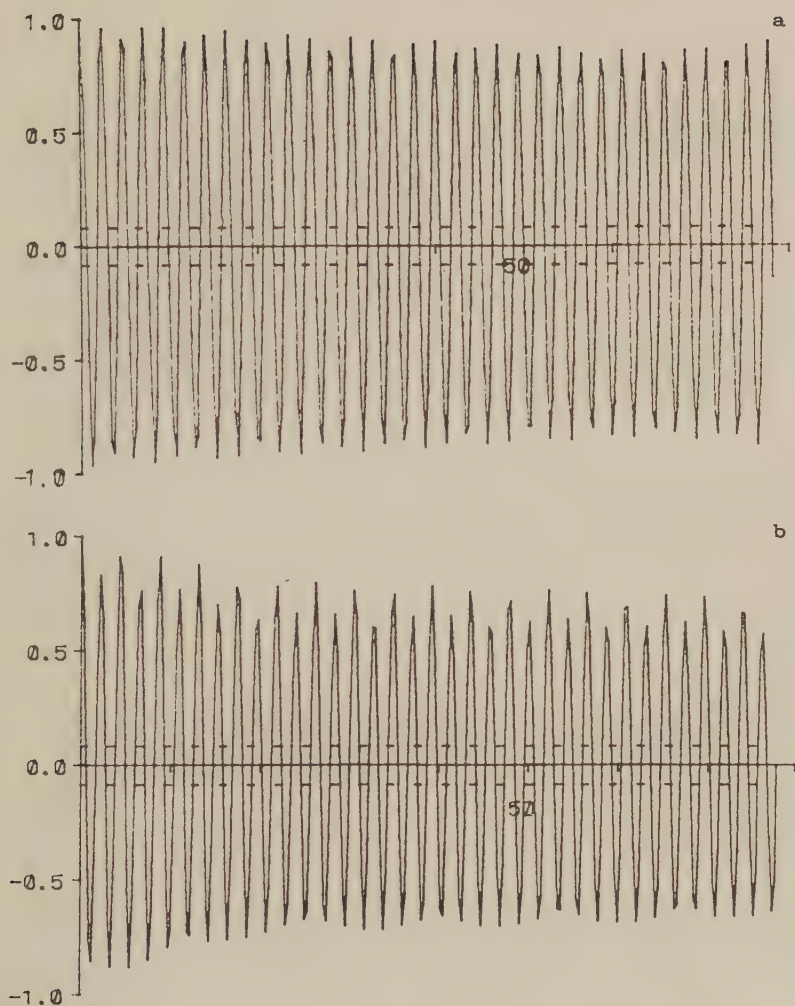


Abb. 7.17 Autokorrelationsfunktionen von Oszillationen der Periode 1 und 2 bei $p_{CO} = 3.71$ (a) und 3.57 (b) $\times 10^{-5}$ Torr (Abb. 7.9c und 7.10c), x-Achse: Zeitverschiebung in sec gestrichelte Linie: Signifikanzniveau /196/

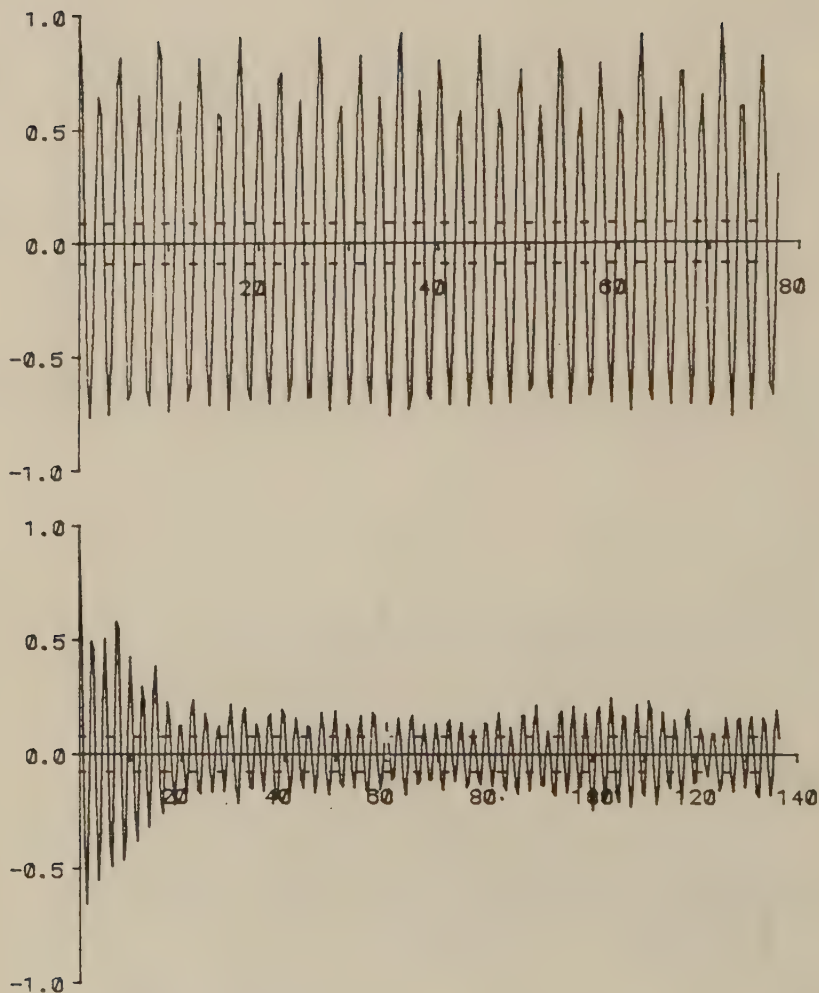


Abb. 7.18 Autokorrelationsfunktionen einer vierfach-periodischen und einer unregelmäßigen Zeitserie bei $p_{CO} = 3.49$ (a) und 3.4 (b) $\times 10^{-5}$ Torr (Abb. 7.11c und 7.12c); die letzte Zeitserie ist doppelt so lang wie die übrigen.

Der Zusammenbruch der zeitlichen Ordnung manifestiert sich deutlich in den Autokorrelationsfunktionen (Abschnitt 3). Bei den periodischen Vorgängen nimmt die Korrelation mit zunehmender Zeitverschiebung infolge des unvermeidlichen Rauschens leicht ab, um sich dann auf hohem Niveau (≥ 0.8) zu stabilisieren (Abb. 7.17). Dagegen erfolgt bei den aperiodischen Datenfiles eine sehr rasche Abnahme auf wenig signifikante Werte (Abb. 7.18).

Bei kleineren Drücken ($p_{O_2} < 7 \times 10^{-5}$ Torr) erfolgten die entsprechenden Übergänge näher am stationären Zustand β , so daß schon etwa in der Mitte zwischen α und β unregelmäßiges Verhalten resultierte. Eine Meßreihe bei $p_{O_2} = 6 \times 10^{-5}$ Torr und 540 K ist in Abb. 7.19 dargestellt. Die erste Periodenverdopplung erfolgt im Vergleich zu Abb. 7.9 und 7.10 früher, höhere Periodizitäten wurden nicht erhalten. Dafür konnten unter diesen Bedingungen die aperiodischen Oszillationen systematisch untersucht werden.

Einige längere Zeitserien bei 545 K sind in Abb. 7.20 gezeigt. Es fällt auf, daß dabei regelmäßige (laminare) Bereiche unterschiedlicher Länge auftreten, die von regellosem Verhalten unterbrochen sind. Mit zunehmender Annäherung an α werden die laminaren Intervalle im Mittel immer kürzer und treten seltener auf. Das stärker unregelmäßige Verhalten tritt in den Frequenzspektren zutage (Abb. 7.21). Die Maxima werden immer weniger ausgeprägt zugunsten einer breitbandigen Verteilung der Fourier-Intensität. Die Frequenzen der größten Peaks stehen überdies in keinem einfachen Zahlenverhältnis mehr, wie dies bei periodischen Oszillationen der Fall ist.

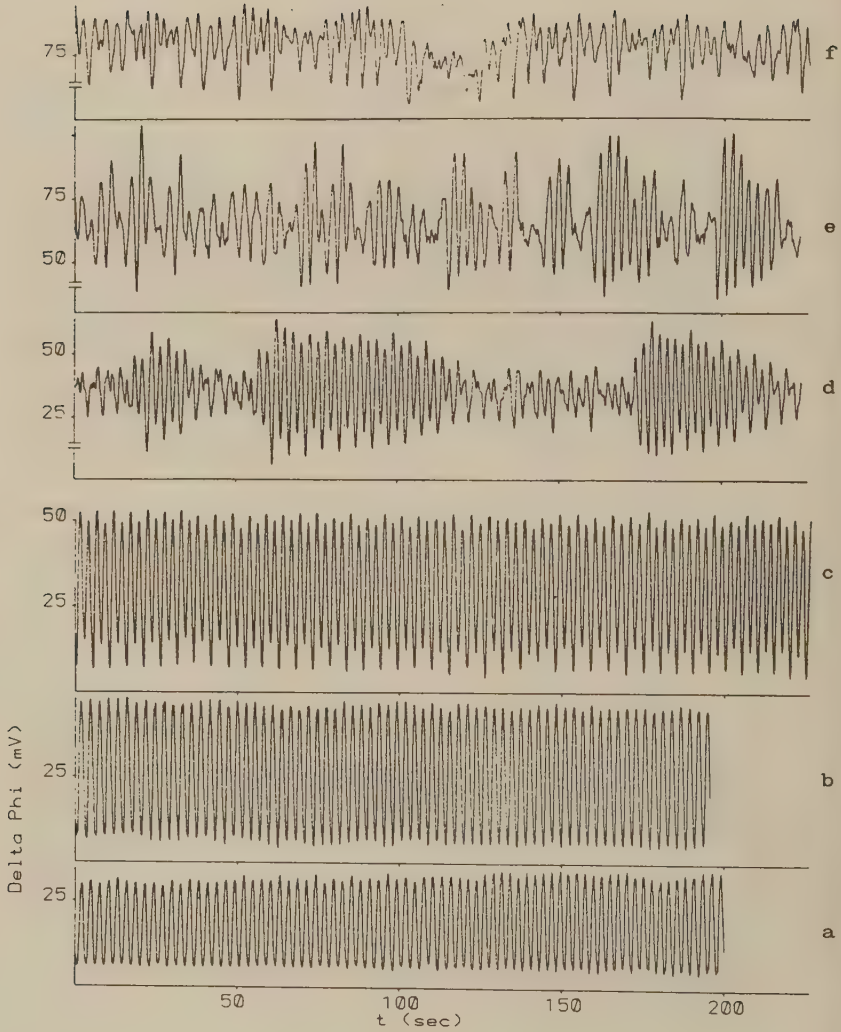


Abb. 7.19 Änderung des oszillatorischen Verhaltens bei $p_{O_2} = 6 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 540$ K; $p_{CO} = 3.1$ (a), 3.06 (b), 3.03 (c), 3.0 (d), 2.88 (e) und 2.79 (f) $\times 10^{-5}$ Torr

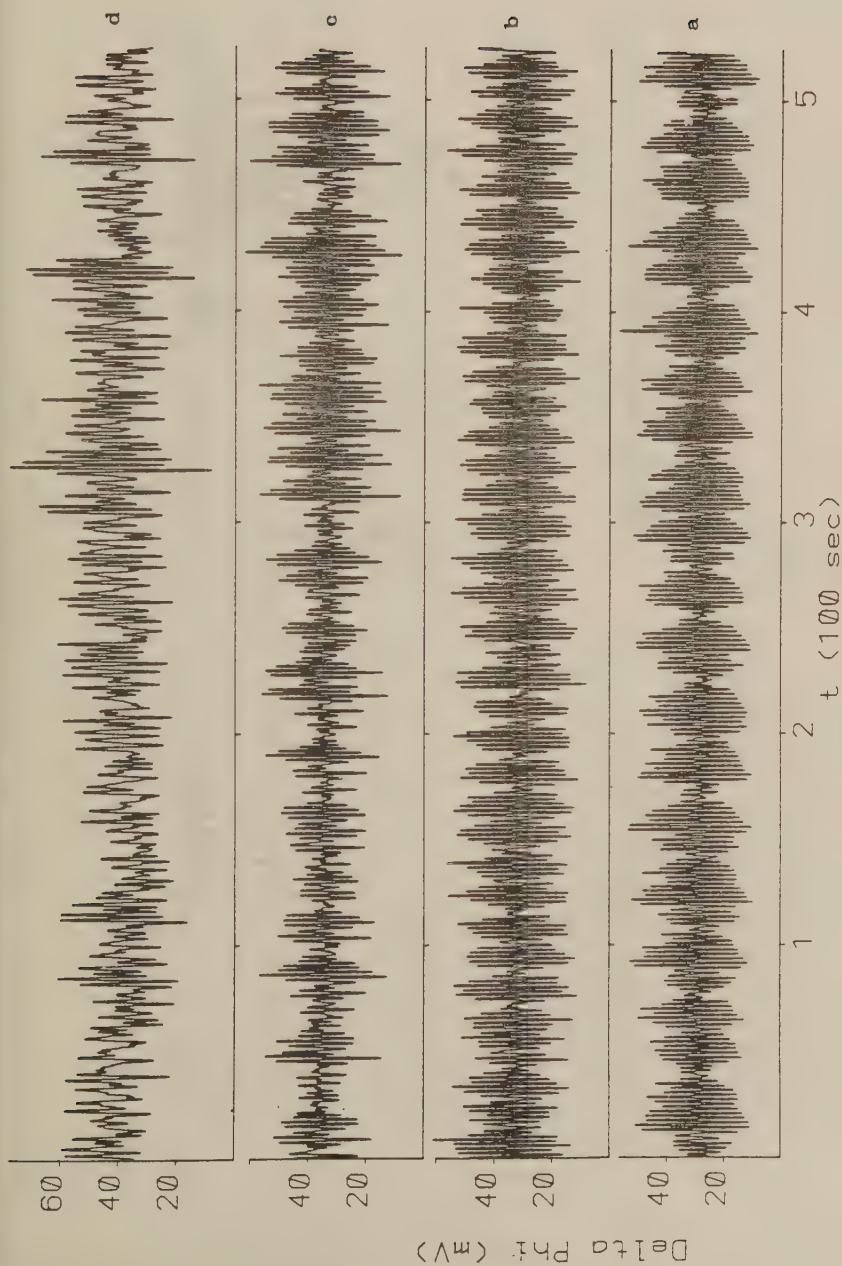


Abb. 7.20 Aperiodische Oszillationen bei $P_{O_2} = 6 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 545$ K;
 $P_{CO} = 3.05$ (a), 3.02 (b), 2.98 (c) und 2.94 (d) $\times 10^{-5}$ Torr

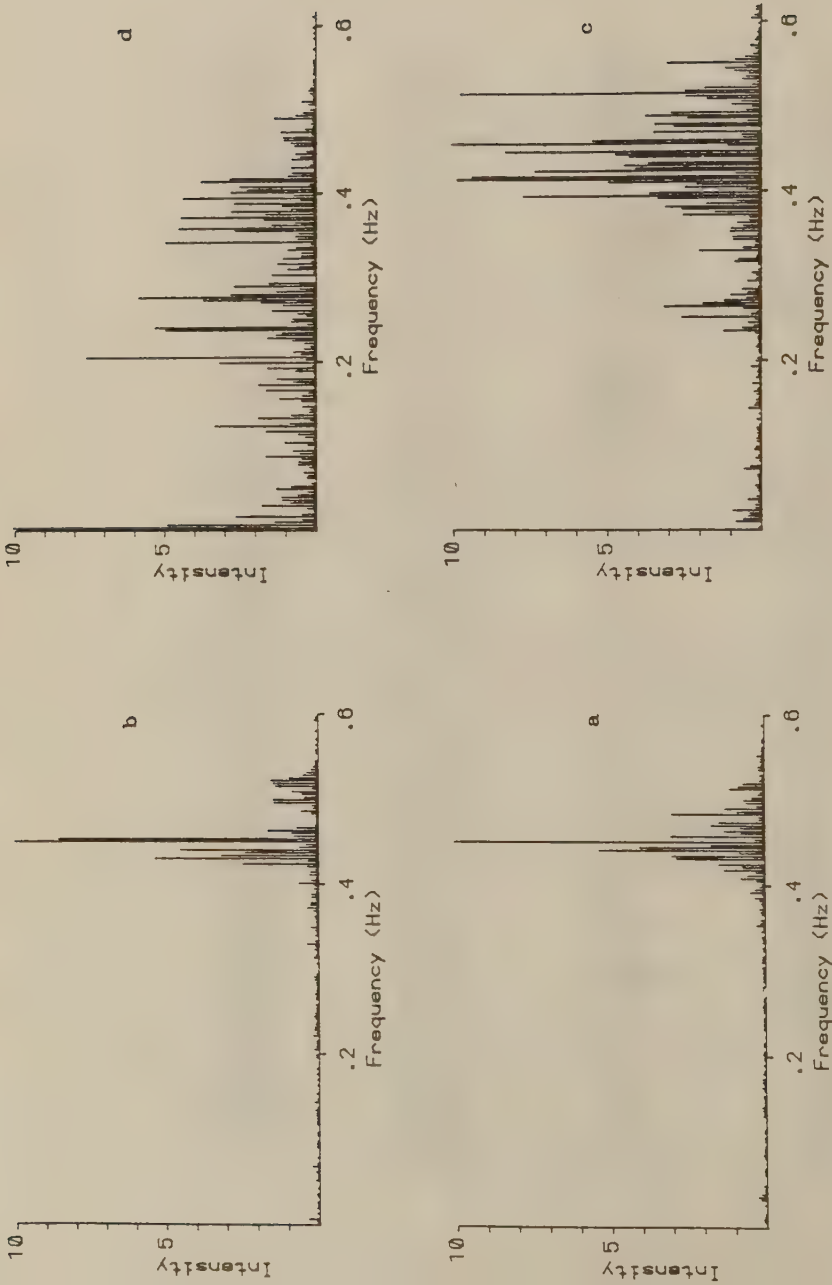


Abb. 7.21 Frequenzspektren der Zeitserien aus Abb. 7.20

7.3 Attraktorrekonstruktion

"With centric and eccentric scribbled o'er
cycle and epicycle, orb in orb."

(J. Milton, Paradise Lost VIII, 79)

Eine anschauliche Darstellung des Flusses in dynamischen Systemen besteht in der Rekonstruktion mehrdimensionaler Phasenraumporträts aus einer Zeitserie durch Auftragung des Signals mit konstanter Zeitverschiebung τ entlang der Achsen (/207, 208/, Abschnitt 3). Die Wahl von τ ist dabei ziemlich willkürlich, es sollte jedoch so groß sein, daß sich das registrierte Signal merklich verändert hat, und kleiner als eine vollständige Oszillation.

Wenn sich das Phasenporträt zeitlich nicht mehr ändert, d. h. nachdem das Transientenverhalten abgeklungen ist, stellt es den Attraktor des betreffenden Systems dar. Dieser ist dadurch definiert, daß jede in der Nähe (im Einzugsbereich) verlaufende Trajektorie nach genügend langer Zeit in den Attraktor mündet /203, 204/.

In der Ebene sind nur die einfachsten Fälle eindeutig darstellbar, nämlich stationäre Zustände (Fixpunkte) und Oszillationen der Periodizität eins (einfache Grenzzyklen). Alle anderen Fälle benötigen eine Einbettungsdimension von wenigstens drei, d.h. die Systeme müssen mit mindestens drei unabhängigen Variablen beschrieben werden.

Chaotische (seltsame) Attraktoren enthalten Banden sehr nahe beieinanderliegender Trajektorien, die sich an anderer Stelle weit voneinander entfernen /202-204/. Bei rauschbehafteten (experimentellen) Systemen ergeben sich auch bei periodischen Daten nicht deckungsgleiche, dichtliegende Linien, die jedoch nicht auseinanderlaufen. Dies ist in Abb. 7.22 illustriert, welche in Projektion die Attraktoren zeigt, die aus den Zeitserien in Abb. 7.1 b - d erhalten wurden.

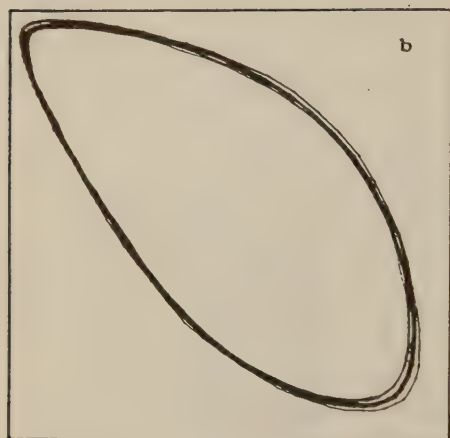
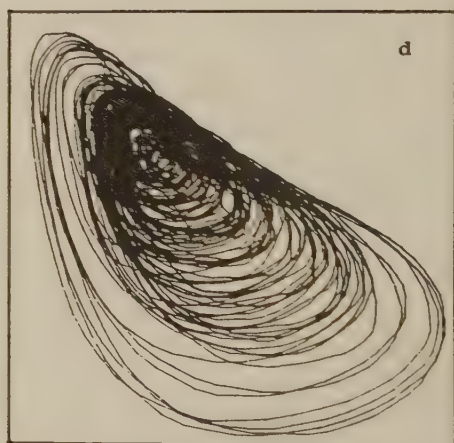
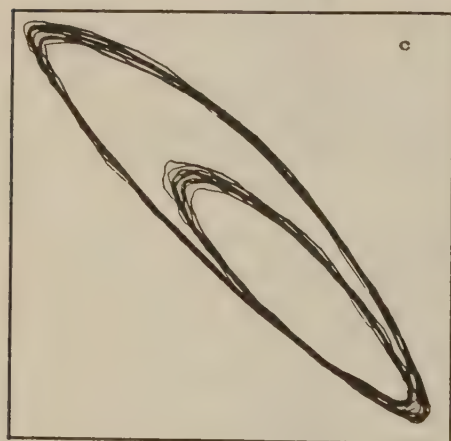


Abb. 7.22

Phasenporträts ($\Delta\varphi(t+\tau)$ vs. $\Delta\varphi(t)$)
der Zeitserien aus Abb. 7.1 b-d
($\tau = 0.8$ sec)



Die Abb. 7.23 und 7.24 enthalten eine räumliche Darstellung ($\Delta\varphi(t+2\tau)$ vs. $\Delta\varphi(t+\tau)$ vs. $\Delta\varphi(t)$) des Übergangs von einem einfachen Grenzzzyklus über zwei Periodenverdopplungen zu aperiodischem Verhalten (gleiche Ausgangsdaten wie Abb. 7.13). Es fällt auf, daß bei den vierfach-periodischen Oszillationen (Abb. 7.24 a) die einzelnen Bereiche stärker streuen als in Abb. 7.23. (So lassen sich die beiden fast gleich großen mittleren Amplituden nur dadurch unterscheiden, daß die Hälfte der Trajektorien aus dem mittleren Band in der gewählten Darstellung rechts weiter außen verläuft.)

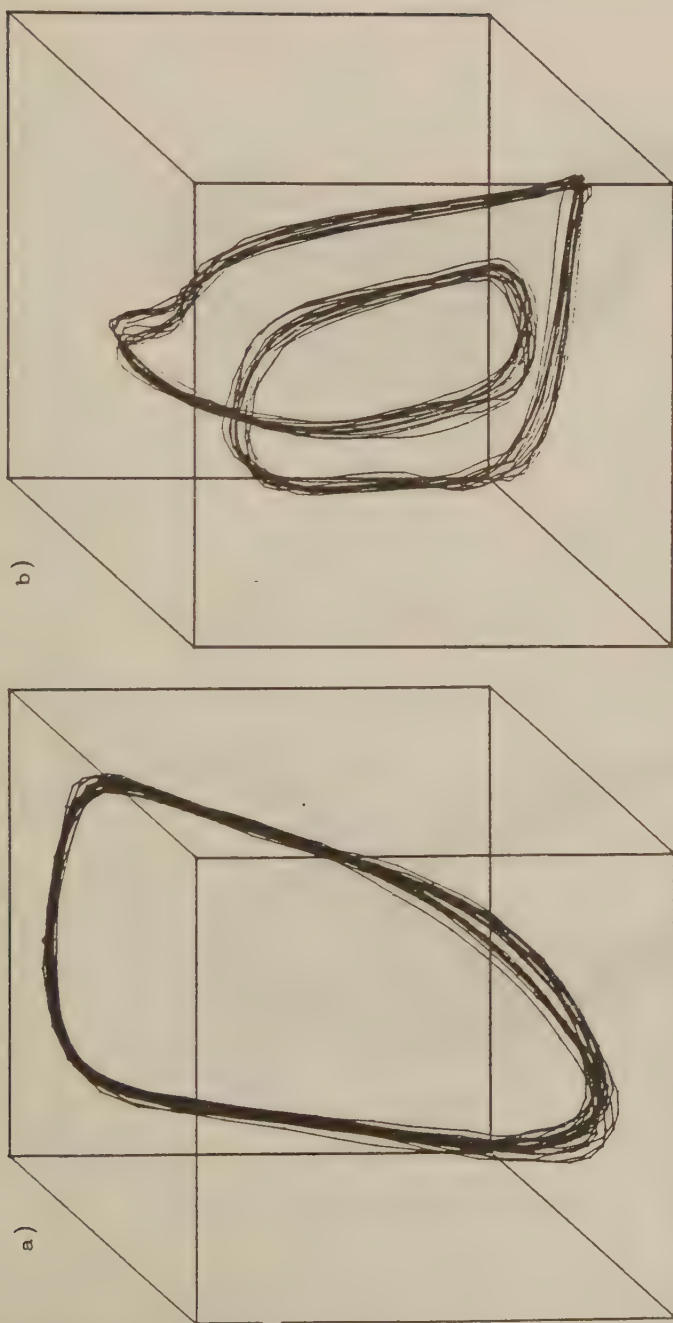


Abb. 7.23 Grenzzyklus (a) und Attraktor nach der ersten Periodenverdopplung (b)
($\tau = 0.4$ und 0.6 sec)

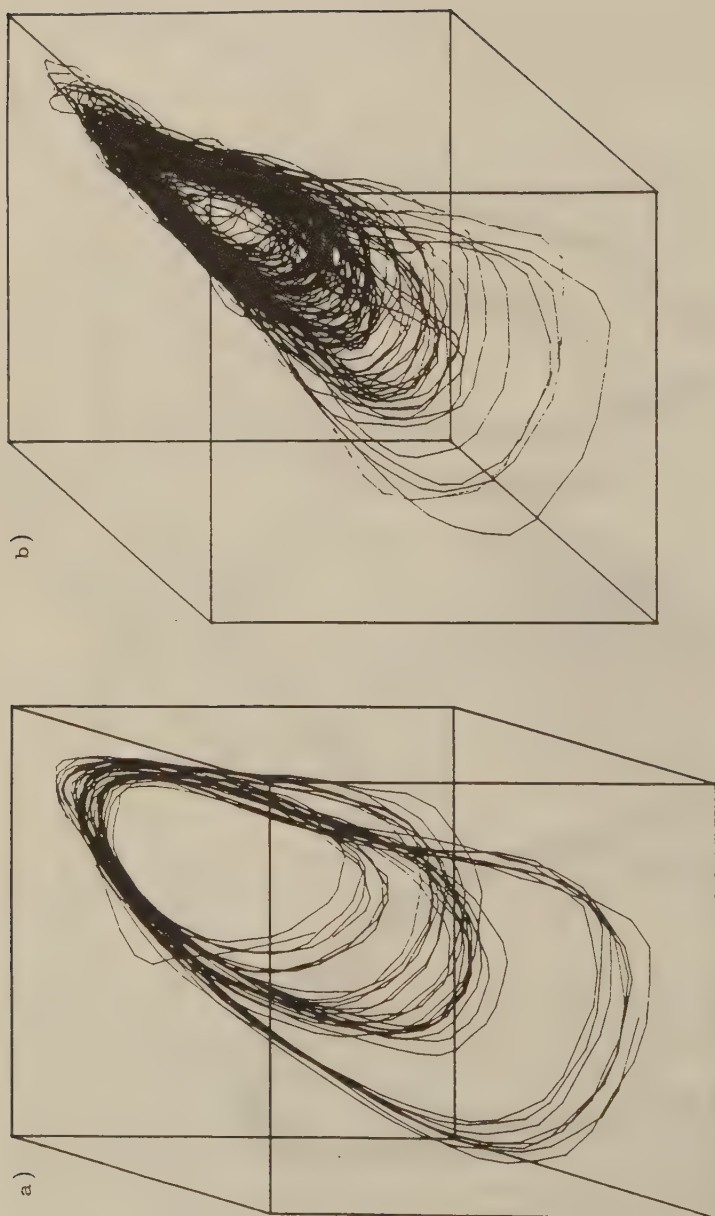


Abb. 7.24 Zweite Periodenverdopplung (a) und aperiodischer Attraktor (b)
($\tau = 0,3 \text{ sec}$)

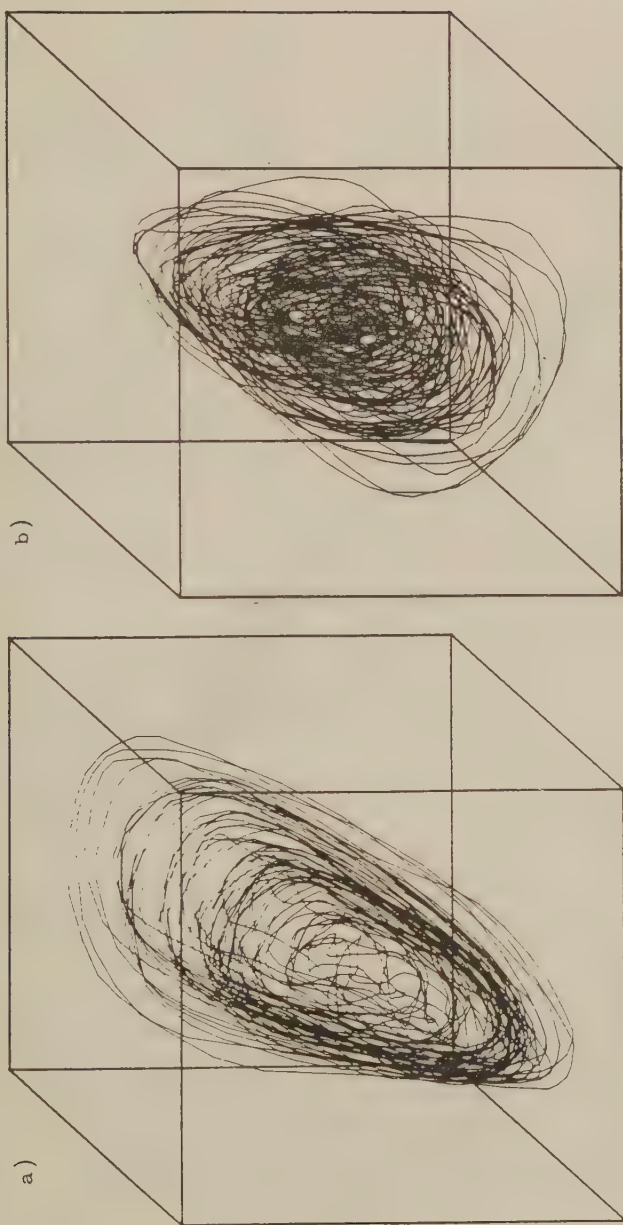


Abb. 7.25 Attraktoren der Zeitserien aus Abb. 7.20 a und c mit $p_{CO} = 3.05$ (a) und 2.98 (b) $\times 10^{-5}$ Torr ($\tau = 0.4$ sec)

Die Tatsache, daß der angesprochene Attraktor etwas "dif-fuser" ist als die der anderen periodischen Zeitserien, dürfte auf seine höhere Rauschempfindlichkeit zurückzuführen sein, die sich wiederum aus dem immer engerwerdenden Existenzbereich der Oszillationen größerer Periodizität erklärt (Abb. 7.14 und 7.16).

Der aperiodische Attraktor in Abb. 7.24 läßt noch insofern eine Ordnung erkennen, als alle Trajektorien den oberen Bereich sehr nahe beieinander durchlaufen und sich nur im unteren regellos verteilen. Bei den Oszillationen aus Abb. 7.20 geht auch diese Restordnung verloren. Allenfalls bei der ersten der angesprochenen Zeitserien weist der Attraktor im äußeren Teil noch gewisse Strukturen auf, die weiteren zeigen eine regellose Verteilung (Abb. 7.25). Dies bedeutet, daß auch die aperiodischen Oszillationen noch eine gewisse Ordnung besitzen, die erst bei weiterer Änderung des Kontrollparameters verlorengeht.

Interessante Bilder ergeben sich aus den in Abschnitt 6.4 beschriebenen Relaxationsoszillationen. Die Attraktoren zerfallen hier in zwei Teile, zwischen denen nur selten Übergänge stattfinden. Wie aus Abb. 6.2 hervorgeht, können auf dem oberen und/oder unteren ΔP -Niveau kleine schnelle Oszillationen überlagert sein. Ein Beispiel einer Attraktorrekonstruktion mit kleinen Schwingungen auf dem einen (unteren) und nur langsamen ΔP -Änderungen auf dem oberen Niveau ist in Abb. 7.26 dargestellt. In Abb. 7.27 führen beide Teile Schwingungen etwa gleicher Frequenz aus, so daß sie mit derselben Zeitverschiebung τ aufgelöst werden können. Die Oszillationen mit Periodenverdopplung auf einem Niveau (Abb. 6.16) sind in Abb. 7.28 zeitfrei dargestellt. Der Übergang zwischen den beiden Teilen erfolgt hier weniger abrupt (nicht auf direktem Wege), d.h. es zeigen sich bereits Eigenschaften des Hochtemperaturverhaltens.

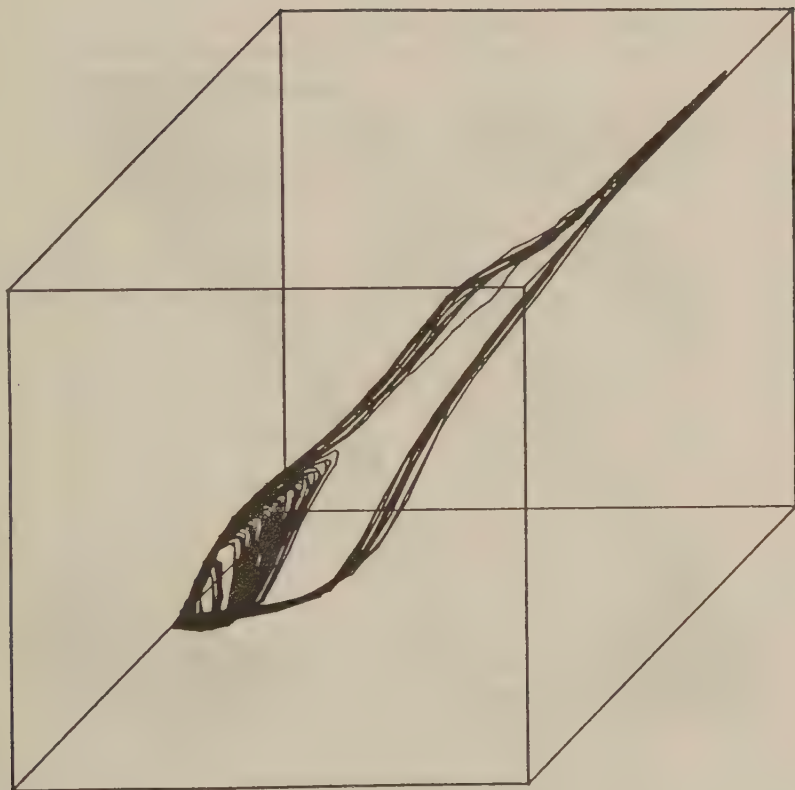


Abb. 7.26 Attraktor aus Relaxationsoszillationen bei
 $p_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 6.6 \times 10^{-5}$ Torr und
 $T = 531$ K ($\tau = 1.2$ sec)
Auf dem oberen $\Delta\varphi$ -Niveau sind keine kleinen
Schwingungen überlagert.

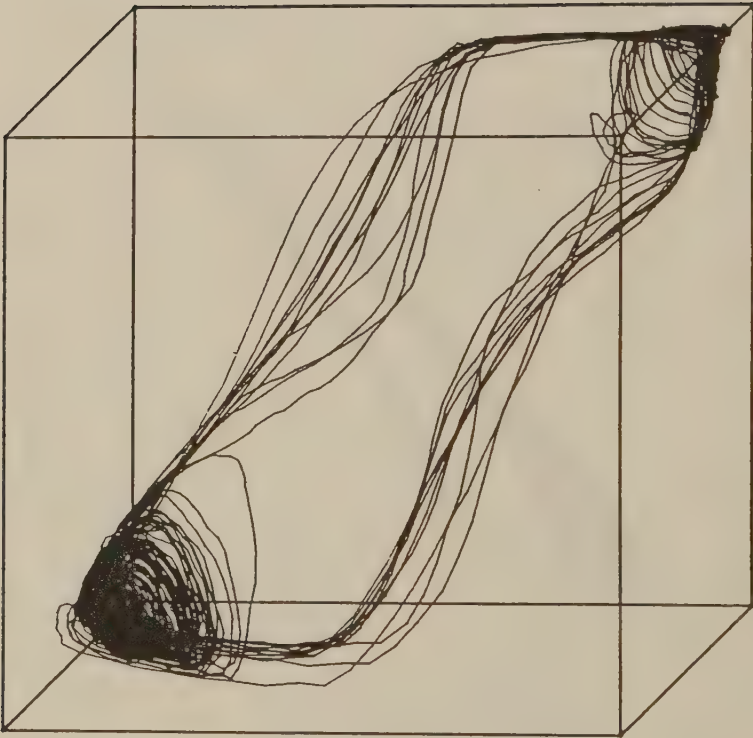


Abb. 7.27 Attraktor aus Relaxationsoszillationen bei
 $p_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 6.4 \times 10^{-5}$ Torr und
 $T = 525$ K ($\tau = 1.2$ sec) mit überlagerten
Schwingungen auf beiden $\Delta\varphi$ -Niveaus

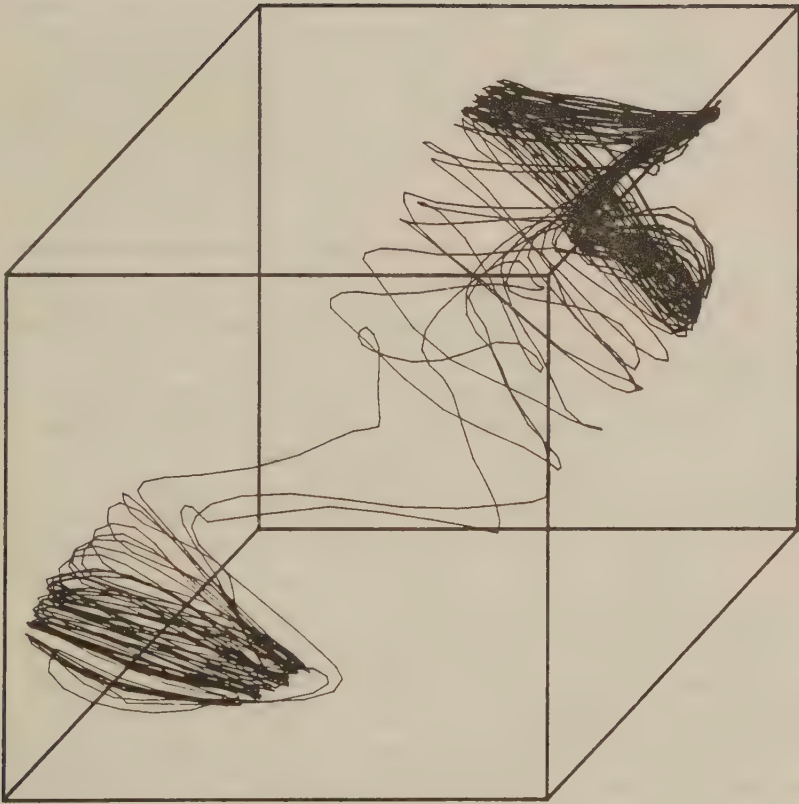


Abb. 7.28 Attraktor für die Zeitserie aus Abb. 6.16
Die kleinen überlagerten Schwingungen sind
auf dem höheren $\Delta\varphi$ -Niveau periodenverdoppelt.
($\tau = 0.8 \text{ sec}$)

7.4 Diskussion

Unter deterministischem Chaos versteht man eine unregelmäßige zeitliche Entwicklung eines mehrdimensionalen dynamischen Systems, die durch extreme Empfindlichkeit gegenüber den Ausgangsbedingungen gekennzeichnet ist, bzw. während der zu einem bestimmten Zeitpunkt fast (!) identische (d.h. im Phasenraum dicht beieinanderliegende) Zustände sich weit voneinander entfernen /203/. Anders ausgedrückt, das sog. starke Kausalitätsprinzip, wonach ähnliche Ursachen ähnliche Wirkungen nach sich ziehen /202/, bricht zusammen.

Verschiedene Eigenschaften chaotischen Verhaltens können als Kriterien herangezogen werden, etwa das Auftreten breiter Banden bei der Fourier-Analyse, die Abnahme der Autokorrelation oder das Aussehen des erhaltenen Attraktors, in dem zahlreiche Trajektorien sehr dicht beieinanderliegen und zu späterer Zeit divergieren /203/.

Zum eindeutigen Nachweis einer chaotischen Bewegung ist es jedoch erforderlich, diese quantitativ zu analysieren /203, 280/. Dazu können die fraktalen (nichtganzzahligen) Dimensionen des chaotischen (seltsamen) Attraktors /203, 281/ über das Korrelationsintegral oder über sog. box-counting-Algorithmen bestimmt werden /282 - 284/. Auch Schätzungen der Kolmogorov-Entropie /285, 286/, die ein Maß für den zeitlichen Informationsverlust darstellt /203/, wurden vorgeschlagen; gebräuchlicher sind die mit ihr zusammenhängenden Lyapunov-Exponenten, welche angeben, wie sich verschiedene Trajektorien (exponentiell) annähern oder entfernen /208, 287/. Chaos liegt vor, wenn mindestens ein Lyapunov-Exponent größer als null ist.

In der Praxis können bei der Unterscheidung zwischen deterministischem Chaos und nichtlinear verstärktem Rauschen Schwierigkeiten auftreten /288/, da auch im letzteren Fall u.U. positive Lyapunov-Exponenten erhalten werden /289/.

Daher kommt als wichtiges, jedoch experimentell nicht immer realisierbares Kriterium hinzu, den Übergang zum Chaos zu registrieren (da z.B. stabile Periodenverdopplungen kaum durch verstärkte Fluktuationen verursacht werden können).

Die Bedingungen für das Auftreten chaotischen Verhaltens in dynamischen Systemen sowie die möglichen Übergänge von geordneten zu chaotischen Zuständen wurden im letzten Jahrzehnt intensiv theoretisch untersucht /201 - 204, 290 - 294/, auch in chemischen Modellsystemen /205, 206, 295 - 297/.

Der Übergang zum Chaos erfolgt in den vorhergesagten Szenarien i.a. über Oszillationen höherer Periodizität, im einfachsten Fall durch eine Kaskade von unendlich vielen aufeinanderfolgenden Periodenverdopplungen (Feigenbaum, /298, 299/), von denen in einem experimentellen (mit Rauschen behafteten) System nur die ersten erhalten werden können /203/. Reale Systeme hängen jedoch meist von mehreren Parametern ab; es sind auch Periodenverdreifungen sowie Mischformen möglich /26/. Auch bei den verschiedenen Intermittenzszenarien /203/ können höhere Periodizitäten auftreten.

Experimentelle Manifestationen von Übergängen zum Chaos wurden in zahlreichen nichtlinearen Systemen aufgefunden /203/, etwa in elektrischen Oszillatoren /300 - 302/, Josephson-Verbindungen /303, 304/ und hydrodynamischen Systemen (Rayleigh-Bénard-Instabilität /305, 306/).

Neben dem Auftreten von Chaos in der Biochemie /307/ wurde vor allem die BZ-Reaktion intensiv untersucht, wobei komplexe multiple-peak-Oszillationen und definierte Übergänge zu chaotischem Verhalten gefunden wurden /308 - 319/.

Bei der CO-Oxidation an Platin wurden von verschiedenen Autoren aperiodische Oszillationen festgestellt /109, 115/, auch bei Pt(100) war unregelmäßiges Verhalten eher die Regel als die Ausnahme. Eine kürzlich durchgeführte numerische Analyse von Oszillationen bei hohem Druck unter

isothermen Bedingungen an polykristallinem Platin /320/ zeigte die Existenz eines seltsamen Attraktors mit einem positiven Lyapunov-Exponenten und fraktaler Korrelationsdimension und somit das Vorliegen von deterministischem Chaos. Jedoch wurde bisher in keinem Fall ein definierter Übergang zwischen periodischem und aperiodischem Verhalten beobachtet. Die vorliegenden Messungen stellen den ersten derartigen Übergang in der heterogenen Katalyse dar, bei dem die zeitliche Ordnung durch sukzessive Periodenverdopplung, mit vereinzelt auftretenden Verdreifachungen, verlorengeht. Außer dem definierten Übergang sprechen auch die durchgeführten (qualitativen) Charakterisierungen der aperiodischen Daten, i.e. die Fourier-Spektren, der rapide Abfall der Autokorrelation und die Struktur der Attraktoren, für das Auftreten von Chaos. Die oben angesprochenen aussagekräftigeren quantitativen Analysen konnten allerdings (z.T. wegen des hohen Rechenaufwands) im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, sind jedoch für die Zukunft geplant.

Das Bifurkationsdiagramm erinnert zwar qualitativ an ein Feigenbaum-Szenario mit überlagertem Rauschen /203, 298/, jedoch stimmen die Frequenzspektren nicht mit den theoretischen Vorhersagen überein. Auch die Periodenverdreifachungen dürften an den beobachteten Stellen nicht auftreten. Die aufgenommenen aperiodischen Zeitserien bei etwas niedrigerem Druck ähneln intermittierendem Verhalten /203/, bei dem regelmäßige (laminare) Phasen und unregelmäßige Ausbrüche (Intermissionen) einander abwechseln.

Bei den experimentellen Daten sind offensichtlich noch andere Effekte wie Verlangsamung der Oszillationen und Amplitudenabnahme bei Annäherung an α und β überlagert. Darüberhinaus spielen drei Parameter eine Rolle, von denen aus praktischen Gründen immer nur einer (meist p_{CO}) variiert wurde. Es ist aber unklar, ob dieser mit der (einen) Kontrollgröße in den theoretischen Arbeiten identifiziert

werden kann, oder ob eine Kombination der Bedingungen bessere Vergleichbarkeit gewährleisten würde.

Eine eindeutige Zuordnung zu einem der bekannten Szenarien ist daher nicht möglich. Keines scheint bei dem vorliegenden System in reiner Form realisiert zu sein.

8. In-situ-MS- und LEED-Messungen

8.1 Oszillation der Reaktionsrate und Druckänderungen

Mit einem differentiell gepumpten Massenspektrometer wurde während der Oszillationen, die gleichzeitig durch Messung der Austrittsarbeit registriert wurden, der CO_2 -Partialdruck in der Kammer aufgezeichnet. Letzterer ist wegen der hohen Pumpgeschwindigkeit der Reaktionsrate proportional /122/.

In Abb. 8.1 ist die gleichzeitige Messung von $\Delta\varphi$ und p_{CO_2} durch einen 2-Kanal-Schreiber dargestellt. Die Amplituden der Druckoszillationen erreichten unter diesen Bedingungen etwa 8 - 10%. Es zeigte sich, daß Austrittsarbeit und Reaktionsrate sich immer gleichsinnig änderten. Dies ist eine Folge der bereits erwähnten unterschiedlichen Inhibierung (Abschnitte 4.4.2 und 4.5) und gilt auch für Oszillationen auf Pt(100) und polykristallinem Platin /139, 140/.

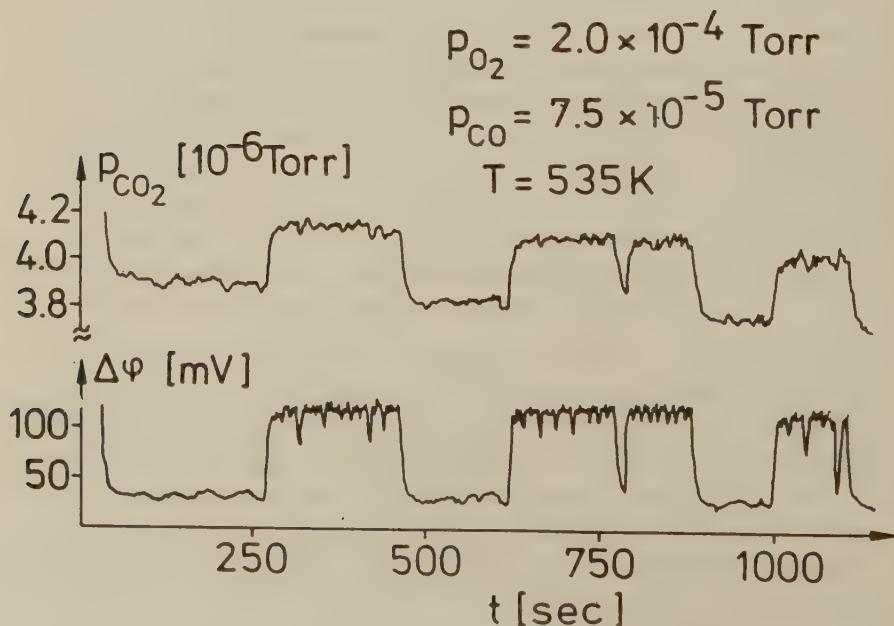


Abb. 8.1 Gleichzeitige Aufzeichnung von p_{CO_2} (QMS) und $\Delta\varphi$

Die zugehörige Variation des CO-Drucks konnte nur bei den drastischen $\Delta\varphi$ -Änderungen noch aufgelöst werden (Abb. 8.2). Es ergaben sich p_{CO} -Schwankungen von etwas weniger als 1%. Aus der Stöchiometrie läßt sich somit die Änderung von p_{O_2} zu 0.1 - 0.2% abschätzen; dieser Wert ging jedoch bei der Messung im Rauschen unter.

Die Druckänderungen während der Pt(100)-Oszillationen wurden nicht gemessen, lagen aber vermutlich in der gleichen Größenordnung, da unter denselben Bedingungen (Kammergröße, Pumpgeschwindigkeit) an einer etwa gleich großen Oberfläche

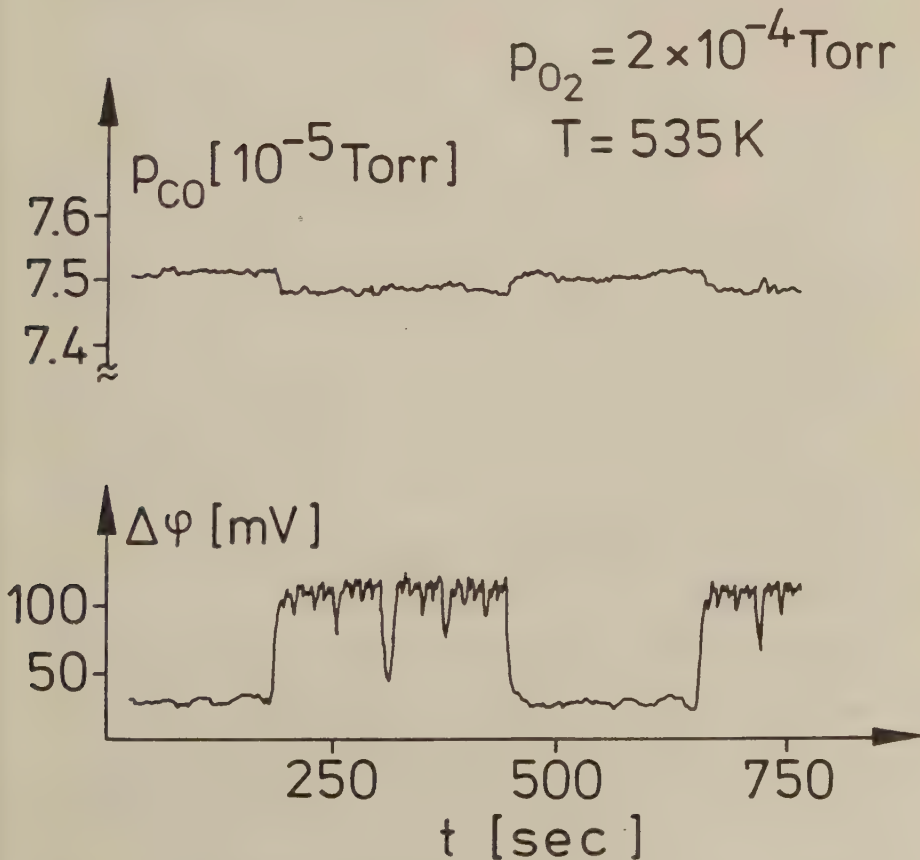


Abb. 8.2 Gleichzeitige Aufzeichnung von p_{CO} (QMS) und $\Delta\varphi$

gearbeitet wurde. Der Oszillationsbereich war bei konstanten (p_{O_2} , T) im Falle der (100)-Fläche in Bezug auf die Variationsmöglichkeit von p_{CO} relativ groß /167/; das oszillatorische Verhalten zeigte keinen merklichen Effekt bei sehr kleinen (<1%) Änderungen des CO-Druckes.

Bei den Modellrechnungen für Pt(100) /163, 272/ konnten daher konstante Drücke angenommen werden. Dagegen reagiert das Oszillationsverhalten der (110)-Fläche schon auf sehr kleine Druckänderungen (vgl. Abschnitte 7 und 9). Für eine spätere quantitative Modellierung werden deshalb auch die Änderungen in der Gasphase Berücksichtigung finden müssen.

8.2 LEED-Untersuchungen

Der Vergleich der Oszillationsbedingungen mit dem Auftreten des Phasenübergangs (Abschnitt 5) hatte nahegelegt, daß Oszillationen mit wiederkehrenden Veränderungen der Oberflächenstruktur einhergehen, was durch in-situ-Messung der LEED-Intensitäten überprüft wurde.

Generell führten LEED-Messungen zu beträchtlichen Störungen des Oszillationsverhaltens und zwar schon beim Einschalten des Filaments, wenn die Probe noch vor dem Kelvin-Schwinger postiert war. Dieser Effekt, der mit der Zeit abklang und durch leichte Reduktion von p_{CO} kompensiert werden konnte, war wohl auf Gasentwicklung beim Heißwerden des Filaments zurückzuführen.

Auch der Elektronenstrahl schien das oszillatorische Verhalten zu stören. Häufig zeigte eine Kontrollmessung ohne Änderung der Parameter nach einer (erfolglosen) LEED-Untersuchung, daß überhaupt keine Oszillationen der Austrittsarbeit stattfanden (wobei letztere allerdings manchmal nach kurzer Zeit wiederkamen).

Aus den genannten Gründen gelang keine direkte Korrelation von LEED- und $\Delta\varphi$ -Messungen unter denselben Bedingungen, vielmehr mußten nach Einstellung von Oszillationen in $\Delta\varphi$ und Positionierung des Kristalls vor der LEED-Optik die Parameter durch Änderung von p_{CO} oder T nachgeregelt werden.

Unter Oszillationsbedingungen waren die 1×2 -Reflexe ziemlich intensitätsschwach und diffus, mit Streifen in $[100]$ -Richtung, während die Grundgitterspots zwar intensiv, aber ebenfalls verbreitert waren. Die auftretenden Intensitätsänderungen waren so schwach, daß sie mit bloßem Auge kaum zu erkennen waren. Es war daher erforderlich, parallel zur 1×2 -Phase einen 1×1 -spot zu messen, der sich gegenläufig ändert, um eine Rekonstruktion eindeutig nachweisen zu können. (Wegen der generell kleinen Intensitätsverschiebungen beweist unkorreliertes Verhalten zweier Reflexe nichts, gleichsinnige Änderungen könnten auf Artefakten beruhen.)

Um eine geeignete Primärenergie für die in-situ-Untersuchungen zu finden, wurden analoge Messungen der Intensitätsänderungen wie in Abschnitt 4.4 bei konstanten Drücken und Durchfahren einer dreieckförmigen Temperaturrampe bei Energien von 40 bis 60 eV durchgeführt. Die erhaltenen Kurven für die CO-Überstruktur ($2 \times 1 p1g1$, $(\frac{1}{2}, 1)$ -Reflex), zwei Grundgitterspots, $(1, 0)$ und $(1, 1)$, sowie die 1×2 -Rekonstruktion, $(1, \frac{1}{2})$, sind in Abb. 8.3 a - d zusammengestellt.

Man erkennt, daß im relevanten Bereich, d.h. beim raschen Anwachsen der 1×2 -Intensität, der $(1, 1)$ -Reflex bei Energien zwischen 40 und 47 eV genau gegenläufiges Verhalten zeigt. Eine weitere Antikorrelation ergab sich um 60 eV zwischen dem $(1, 0)$ - und dem $(1, \frac{1}{2})$ -spot; letzterer ist jedoch bei dieser Energie absolut wesentlich schwächer und somit während der Oszillationen kaum noch erkennbar.

Schrittweise Erniedrigung des CO-Drucks bei konstanten (p_{O_2} , T) während der LEED-Messung führte zu ähnlichen Kurven wie die bei Registrierung der Austrittsarbeit (Abschnitt 4.4),

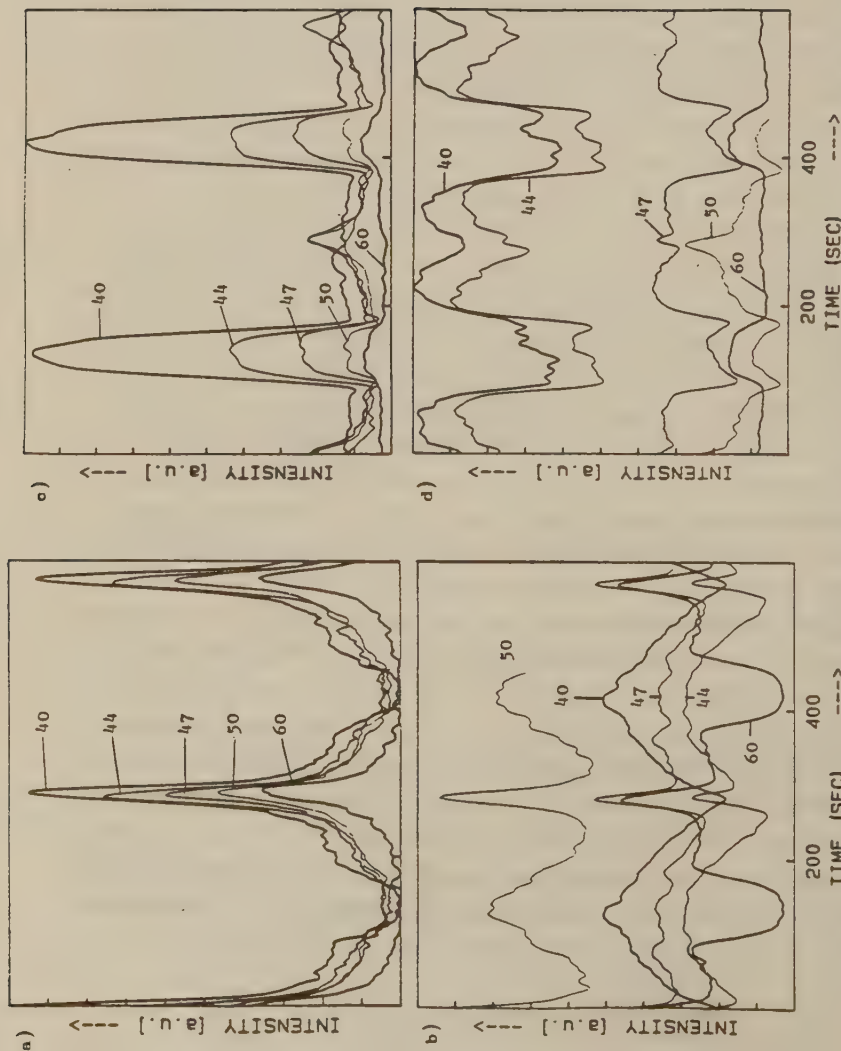


Abb. 8.3 Intensitätsänderungen der wichtigsten LEED-spots während einer Temperatur-Rampe zwischen 400 und 620 K (Start im Minimum, Periode 280 sec) bei verschiedenen Primärenergien (Angaben in eV)
a) $\frac{1}{2}, 1$ b) $(1, 0)$ c) $(1, \frac{1}{2})$ d) $(1, 1)$

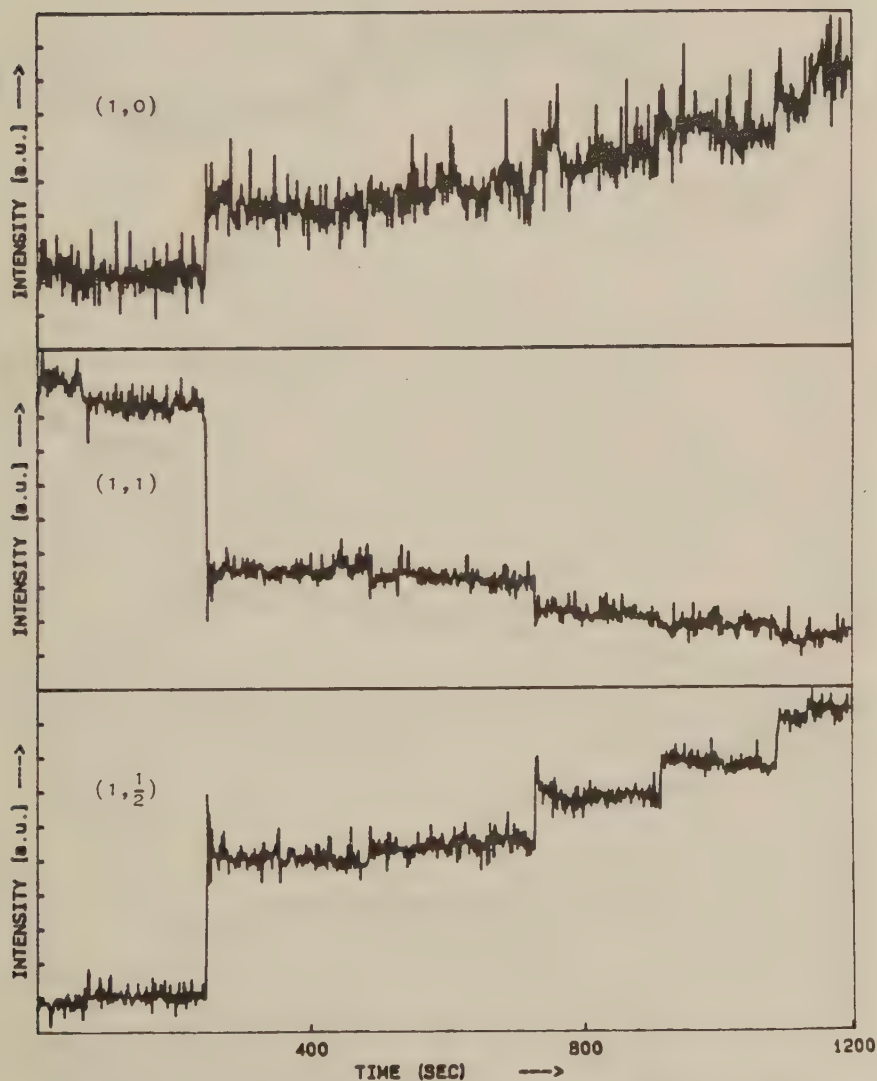


Abb. 8.4 LEED-Intensitätsänderungen (Primärenergie 40 eV) bei $p_{O_2} = 4.1 \times 10^{-5}$ Torr und 500 K; p_{CO} betrug zu Beginn 2×10^{-5} Torr und wurde nach 1, 4, 8, 12, 15, 18 und 19 min etwas erniedrigt.

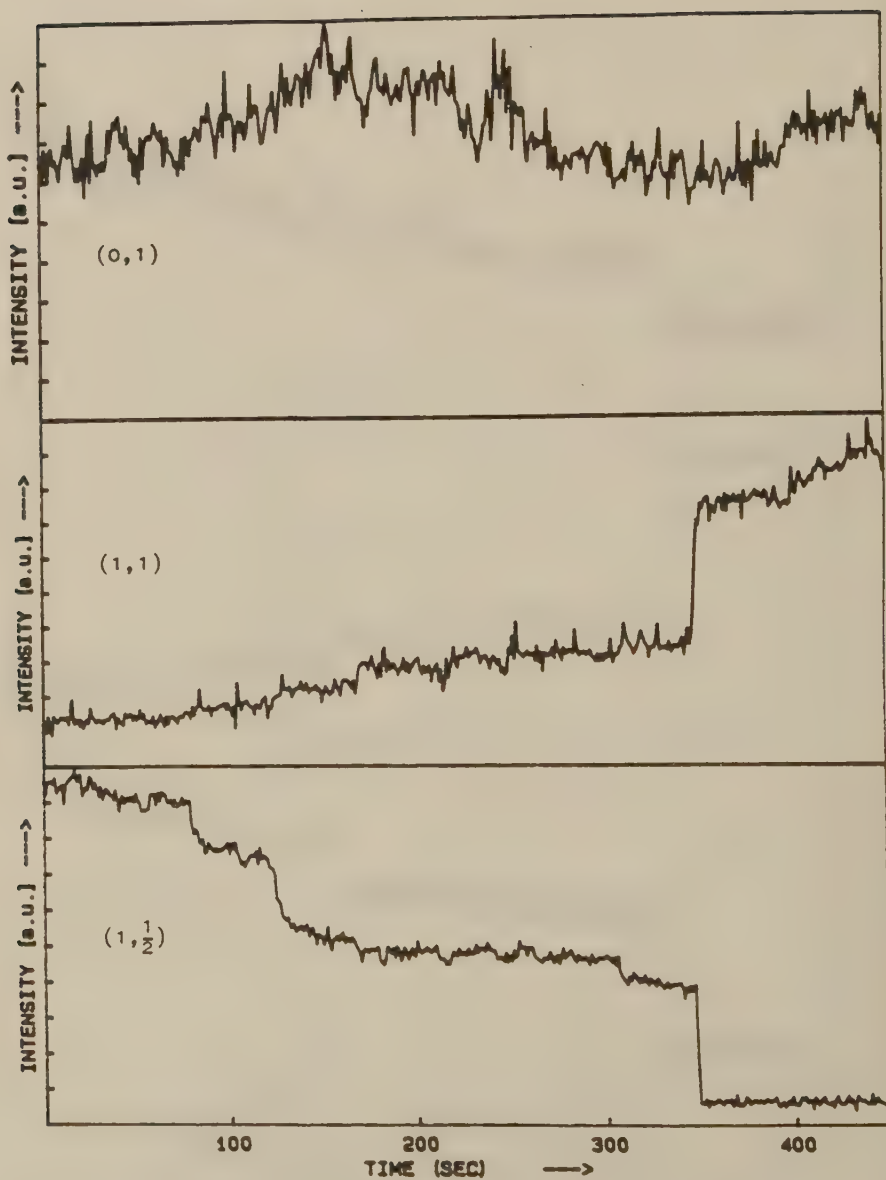


Abb. 8.5 LEED-Intensitätsänderungen bei schrittweiser Erhöhung von p_{CO} nach jeder Minute (Anfangswert 1.2×10^{-5} Torr, übrige Bedingungen wie in Abb. 8.4)

d.h. bei einem bestimmten Druck trat eine sprunghafte Erhöhung der 1×2 -Intensität ein, während im übrigen Verlauf die Änderungen nur gering ausfielen (Abb. 8.4). Analoges Verhalten beobachtete man bei stufenweiser Erhöhung von p_{CO} (Abb. 8.5).

Die Antikorrelation zwischen $(1, \frac{1}{2})$ - und $(1, 1)$ -Reflex ist in beiden Abbildungen deutlich zu erkennen. Die beiden anderen abgebildeten Grundgitterspots, $(1, 0)$ bzw. $(0, 1)$, unterlagen deutlich kleineren Intensitätsänderungen. Das stark erhöhte Rauschen in diesen Kurven ist darauf zurückzuführen, daß (neben der automatischen Untergrundsubtraktion) noch ein hoher konstanter Wert abgezogen wurde, so daß die übrigen Strukturen stark vergrößert erscheinen. Der $(1, 0)$ -spot verhält sich im wesentlichen wie der $(1, \frac{1}{2})$ -Reflex (Abb. 8.4), während zwischen der $(0, 1)$ -Intensität und den übrigen keine eindeutige Korrelation zu erkennen ist (Abb. 8.5). Die zugehörigen genauen CO-Drücke wurden nicht gemessen, da das Ionisationsmanometer während der LEED-Messung ausgeschaltet werden mußte.

In der Folge wurden dann (nach Augenmaß) Bedingungen eingestellt, die etwa bei der erwähnten Instabilität lagen und die $(1, 1)$ - und $(1, \frac{1}{2})$ -Intensitäten gemessen. Ob Oszillationen stattfanden, ließ sich aus dem zeitlichen Intensitätsverlauf erkennen.

Abb. 8.6 zeigt LEED-Zeitserien mit deutlichem antikorrelierten Verhalten. Langzeitstudien erwiesen sich als nicht praktikabel, da die Oszillationen unter dem Elektronenbeschuß meist nicht stabil waren und p_{CO} für weitere Messungen nachgeregelt werden mußte. Eine systematische Analyse der Oszillationsformen wie bei den $\Delta\varphi$ -Messungen (Abschnitt 6) wurde daher nicht vorgenommen.

Eine Messung bei niedrigerer Temperatur ist noch in Abb. 8.7 gezeigt. Der Kurvenverlauf erinnert an die im $\Delta\varphi$ registrierten Relaxationsoszillationen. In keinem Fall entsprach jedoch der Kurvenverlauf eines LEED-Reflexes genau den

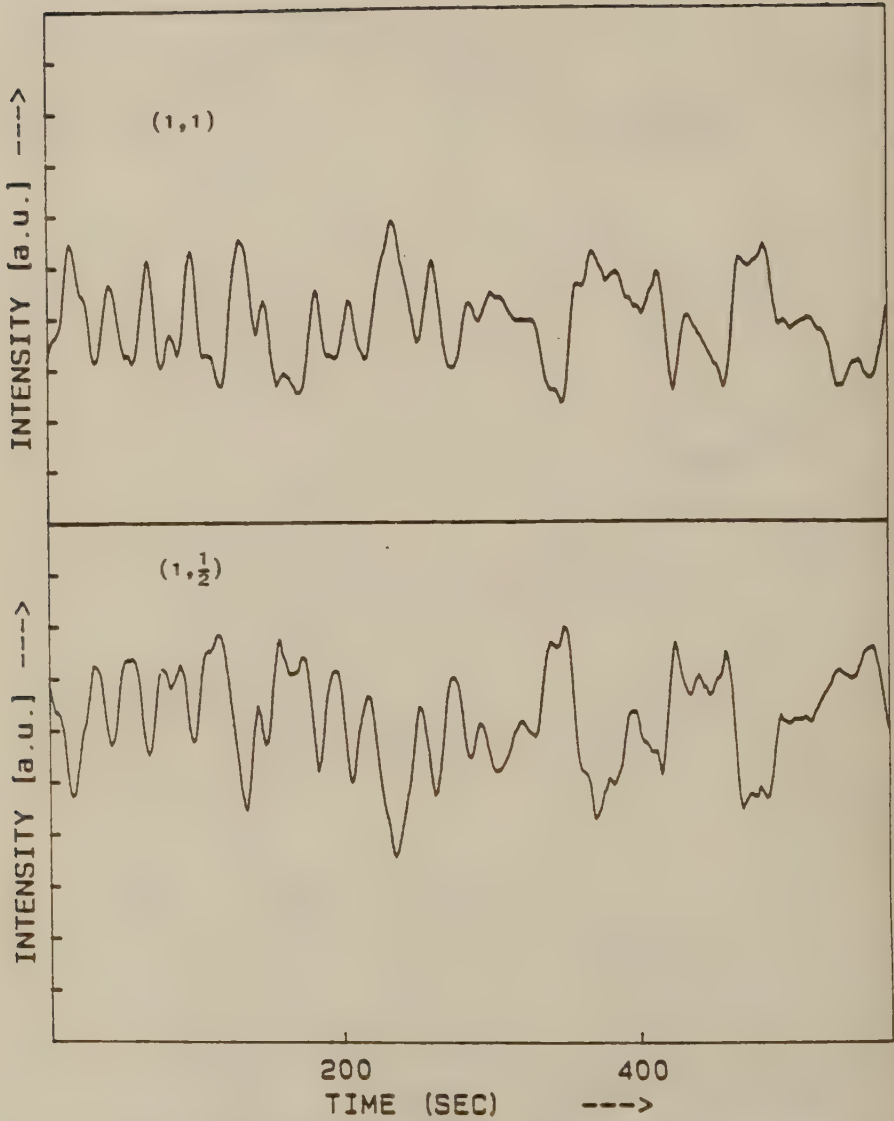


Abb. 8.6 LEED-Oszillationen bei 6.8×10^{-5} Torr O_2 , 530 K
und p_{CO} ca. 3×10^{-5} Torr (Primärenergie 44 eV)

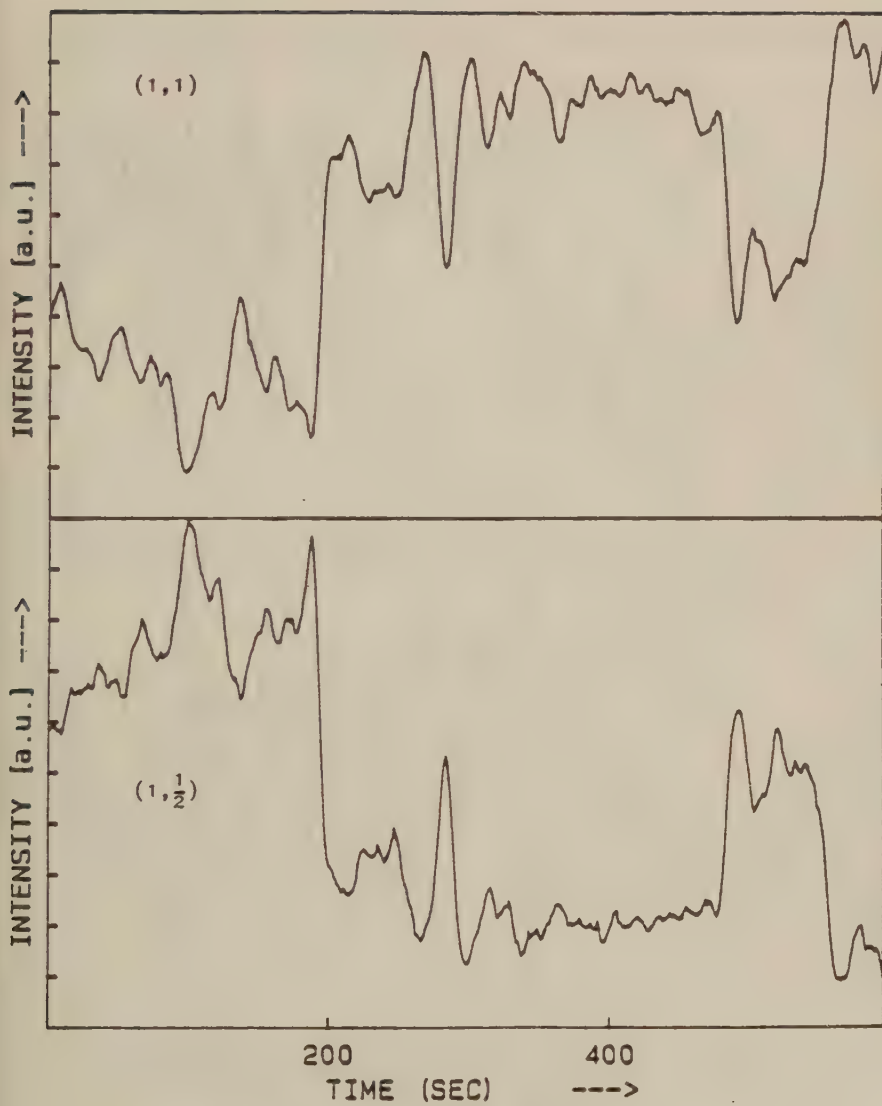


Abb. 8.7 LEED-Oszillationen bei 4×10^{-5} Torr O_2 , 500 K
und ca. 1.5×10^{-5} Torr CO (44 eV)

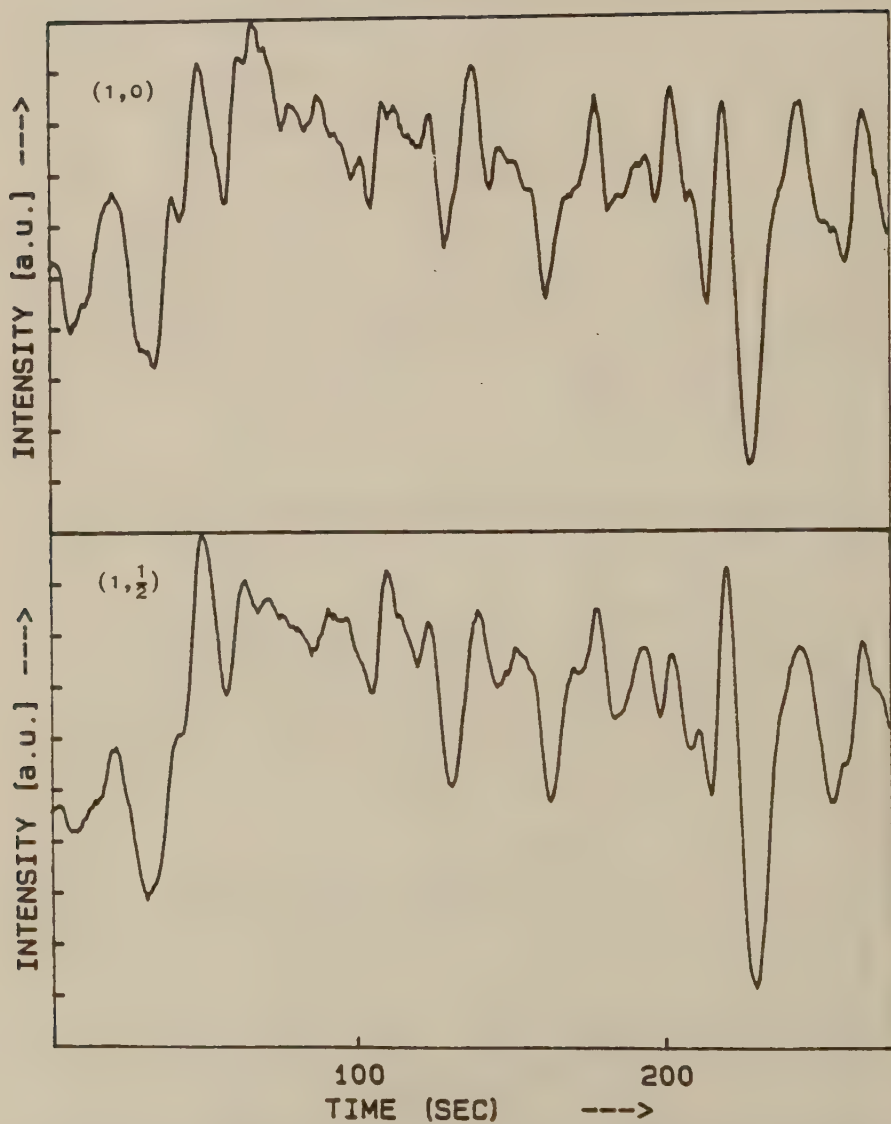


Abb. 8.8 LEED-Oszillationen bei 3×10^{-5} Torr O_2 , 517 K
und ca. 1×10^{-5} Torr CO (44 eV)

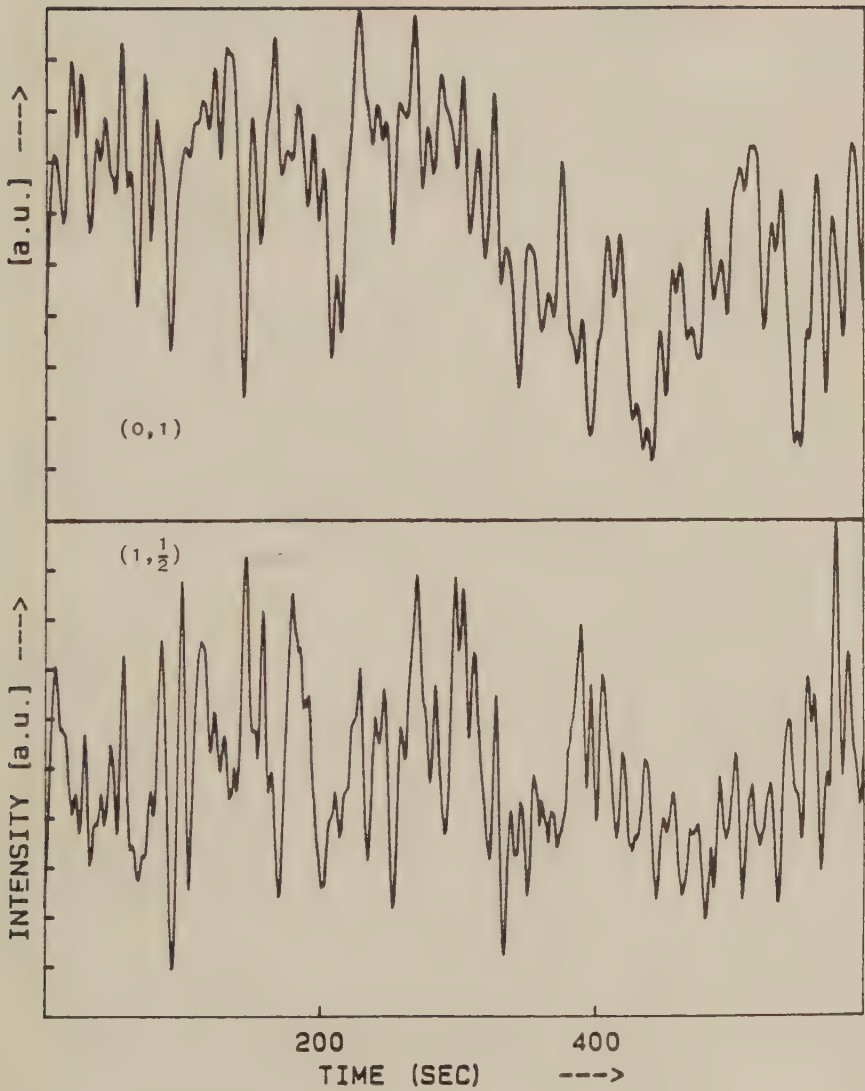


Abb. 8.9 LEED-Oszillationen bei 4.1×10^{-5} Torr O_2 , 520 K
und ca. 1.6×10^{-5} Torr CO (44 eV)

Austrittsarbeitsänderungen, die unter ähnlichen Bedingungen erhalten worden waren. Es ist ungeklärt, ob dies auf die Störung der Oszillationen durch den Elektronenstrahl zurückzuführen ist, oder ob das lokale Verhalten (LEED) etwas von dem über große Bereiche gemittelten ($\Delta\varphi$) abweicht.

In Übereinstimmung mit den Abb. 8.4 und 8.5 erhielt man bei Vergleich des (1,0)- bzw. (0,1)-Reflexes mit der 1×2 -Intensität während der Oszillationen gleichsinniges bzw. unkorreliertes Verhalten (Abb. 8.8 bzw 8.9).

Die erwähnte Verbreiterung der LEED-Reflexe unter Oszillationsbedingungen wurde durch Messung von Profilen veranschaulicht (Abb. 8.10 und 8.11). Eine merkliche zeitliche Änderung der Halbwertsbreite wurde nicht festgestellt. Der Intensitätsverlauf mit Schultern auf beiden Seiten spricht dafür, daß die Aufhebung der 1×2 -Rekonstruktion mit einer gewissen Aufrauung der Oberfläche einhergeht, die bewirkt, daß nur relativ diffuse Reflexe beobachtet wurden.

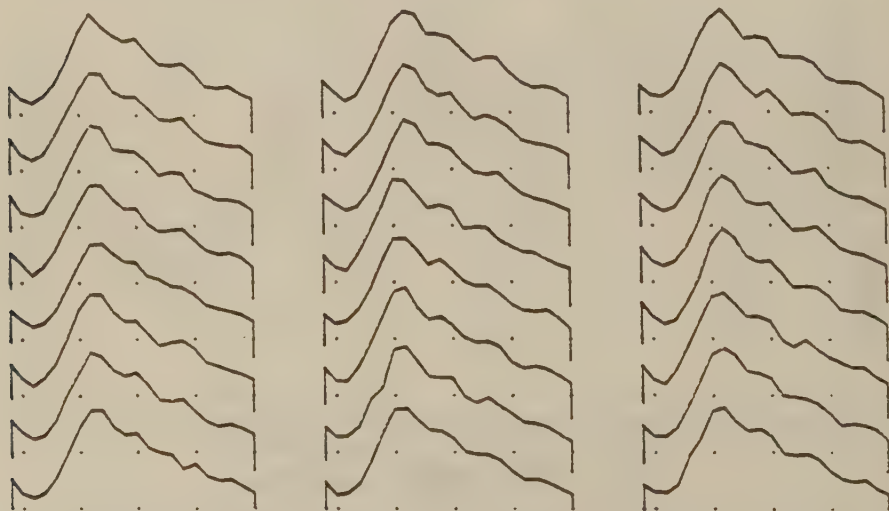


Abb. 8.10 Profile des (1,1)-Reflexes in $[110]$ -Richtung bei 47 eV Primärenergie unter Oszillationsbedingungen im Abstand von 2 sec aufgenommen ($p_{O_2} = 3.9 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 511$ K und p_{CO} ca. 1.4×10^{-5} Torr)

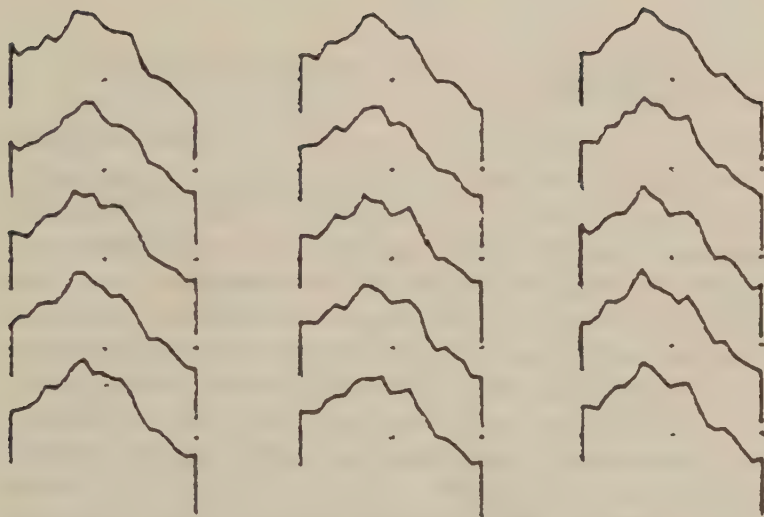


Abb. 8.11 Profile des (1,0)-Reflexes unter gleichen Bedingungen wie in Abb. 8.10

Mit Hilfe der Scanning-Leed-Methode wurde versucht, eventuell vorhandene räumliche Inhomogenitäten durch eindimensionale Scans des Elektronenstrahls festzustellen. Positive Ergebnisse wurden nicht erzielt. Räumliche Strukturen waren demnach nicht vorhanden oder sie gingen im Rauschen unter.

Auch vor kurzem von R. Imbihl durchgeführte Scanning-Auger-Untersuchungen /242/ erbrachten keine Hinweise auf räumliche Inhomogenitäten.

8.3 Zusammenfassung

Eine Untersuchung der Oszillationen mit den zur Verfügung stehenden Meßmethoden ergab einen strikt gleichsinnigen Verlauf von Reaktionsrate und Austrittsarbeit mit kleiner, aber meßbarer Variation des CO-Druckes in der Kammer als Folge des sich zeitlich ändernden Stoffumsatzes. Eine genaue Korrelation zwischen $\Delta\varphi$ und Oberflächenstruktur konnte nicht etabliert werden, doch zeigen in-situ-LEED-Messungen eindeutig die Beteiligung der 1×2 -Rekonstruktion. Unter Oszillationsbedingungen waren keine weiteren Zusatzreflexe, insbesondere keine geordneten Adsorbatüberstrukturen sichtbar. Die Natur der bei Aufhebung der Rekonstruktion erhaltenen 1×1 -Struktur ist nicht endgültig geklärt; vermutlich entsteht eine auf atomarer Skala rauhe Oberfläche.

9. Auswirkungen externer periodischer Störungen

9.1 Einleitung

9.1.1 Literaturübersicht

Der Effekt periodischer Störungen auf chemische Reaktionen war schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, wobei in erster Linie chemische Gleichgewichte /321 - 323/ und stabile stationäre Zustände von Reaktoren /116, 324/ den Störungen unterworfen (moduliert) wurden. Nachdem die Studien oszillierender Reaktionen in den siebziger Jahren stark zunahmen, erfuhr auch deren Responseverhalten auf externe Störungen zunehmend Interesse /53/. Zahlreiche theoretische Untersuchungen, meist über die Modulation von Grenzzyklen, wurden durchgeführt /325 - 331/. Systematische Modellrechnungen am Brüsselator sagten in Abhängigkeit von Amplitude und Frequenz einer sinusoidalen Störung eine Fülle von Phänomenen vorher, etwa Synchronisation, Entrainment-Banden, quasiperiodisches Verhalten und Chaos /332/.

Im Vergleich dazu existieren relativ wenig experimentelle Arbeiten /53/. Sie befaßten sich überwiegend mit homogenen Reaktionen (BZ) in Lösung /333 - 336/, aber auch in der Gasphase /337, 338/. Außerdem wurden biochemische (allen voran die Glykolyse /53, 339 - 341/) und biologische Oszillatoren (etwa das Hodgkin-Huxley-System /342 - 345/ systematisch periodischen Störungen unterworfen. Kürzlich wurden erste Untersuchungen an der CO-Oxidation an $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Atmosphärendruck durchgeführt, wobei durch Modulation des CO-Flusses an aperiodischem ungestörten Verhalten harmonisches und subharmonisches Entrainment erhalten wurde /115/.

Das große Interesse an derartigen Phänomenen erklärt sich außer aus der Möglichkeit, Rückschlüsse auf den Mechanismus zu ziehen, einmal daraus, daß periodische Störungen als vereinfachtes Modell für gekoppelte Oszillatoren dienen können /346, 347/, zum anderen aus der Überlegung, daß mit moduliertem Zufluß in technischen wie biochemischen Systemen

höhere thermodynamische Effizienz erzielt werden kann /348 - 351/. In der Biologie sind sowohl Synchronisationsvorgänge zwischen inneren Oszillatoren als auch deren Kopplung an äußere Einflüsse von enormer Bedeutung /352, 353/.

9.1.2 Zur Methode

Bei dem vorliegenden System konnten prinzipiell alle drei Parameter (p_{O_2} , p_{CO} und T) moduliert werden. Eine Temperaturänderung beeinflusst gleichzeitig alle aktivierten Elementarschritte (Desorption, Reaktion und Phasenübergang), was die Interpretation erschwert. Darüberhinaus war der einstellbare Frequenzbereich durch die Abkühlrate des Kristalls auf etwa 50 Hz beschränkt, während es aus praktischen Gründen vorteilhaft war, mit noch schnelleren Vorgängen zu arbeiten. Daher wurde Druckmodulationen der Vorzug gegeben, die über den Ausgang des Ionisationsmanometers aufgezeichnet wurden. Da unter Oszillationsbedingungen p_{O_2} deutlich größer war als p_{CO} , waren kleine Änderungen des CO -Druckes schwer zu messen, so daß mit Ausnahme einer Meßreihe (Abschnitt 9.3.1) immer nur der Sauerstoffdruck moduliert wurde. Es kamen ausschließlich sinusförmige Störungen zur Anwendung. Die Vorgänge wurden durch gleichzeitige Aufzeichnung des IM-Signals und der Austrittsarbeit auf einem 2-Kanal-Schreiber verfolgt. Infolge des relativ starken Rauschens des Ionisationsmanometers ließen sich Phasenverschiebungen zwischen $\Delta\varphi$ und p_{ges} nur auf ca. 20° genau bestimmen. Druckvariationen unterhalb von etwa 0.6% p_{O_2} konnten nicht mehr aufgelöst werden. Frequenz und Amplitude der Modulation wurden dann den Änderungen des Vordrucks im Gaseinlaßsystem bzw. den dem Computer vorgegebenen Werten entnommen (Abschnitt 2.3).

Zur Klassifikation des Responseverhaltens diente die stroboskopische Methode. Dabei werden im Abstand einer

Modulationsperiode gemessene ("stroboskopische") Punkte im Konzentrationsraum aufgetragen /53/. Steht nur ein zeitabhängiges Signal zur Verfügung, so wird es analog zur Attraktorrekonstruktion (Abschnitte 3 und 7.3) durch die erste Ableitung oder das Signal zu einem etwas verschobenen Zeitpunkt ergänzt.

9.2. Zustände mit fester Phasenbeziehung (phase-locked states)

9.2.1 Identifizierung und Klassifikation

Steht die Frequenz einer genügend großen periodischen Störung ν_{mod} annähernd in einem einfachen Verhältnis zur Eigenfrequenz des nichtlinearen Oszillators ν_0 , $\nu_{\text{mod}} \approx \frac{1}{k} \nu_0$, so resultiert Synchronisation (Entrainment), d. h. das System schwingt mit einer Frequenz $\nu_r = \frac{k}{1} \nu_{\text{mod}}$ und besitzt eine definierte und konstante Phasenbeziehung zur Störung (phase-locking). Die Zahl $\frac{k}{1}$ heißt Ordnung des Entrainments /332/. Für $k = 1$ spricht man von harmonischem (fundamentalem), für $k > 1$ von super- und für $k < 1$ von subharmonischem Entrainment.

Ist die eingangs genannte Bedingung nicht erfüllt, so kann unregelmäßiges Verhalten ohne feste Phasenbeziehung die Folge sein (Abb. 9.1).

Entrainment-Untersuchungen können auch mit aperiodischem ungestörten (autonomen) Verhalten vorgenommen werden (Abb. 9.2, vgl. z.B. /115/), die Definition der natürlichen Frequenz ν_0 ist dann jedoch problematisch. Da sich fast alle theoretischen Vorhersagen auf Grenzzyklen beziehen, wurden als Ausgangspunkt einfach-periodische Oszillationen im Hochtemperaturbereich gewählt. Die Bedingungen wurden dabei so eingestellt, daß die Oszillationen möglichst weit vom stationären Zustand β entfernt waren (um beim Einschalten der Modulation den Oszillationsbereich

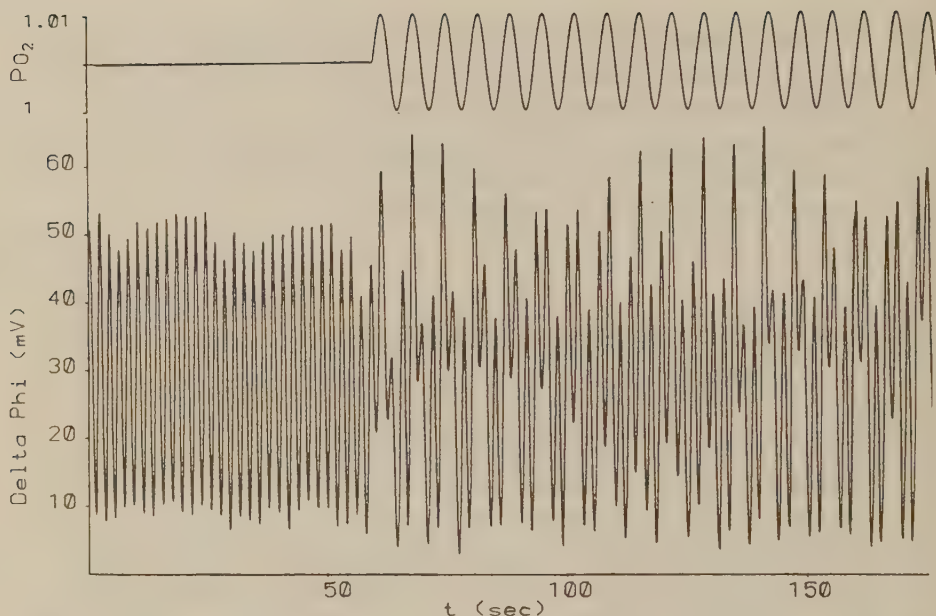


Abb. 9.1 Zuschalten einer periodischen Störung, die in keinem einfachen Verhältnis zur Eigenfrequenz des Systems steht ($p_{O_2} = 1 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 4.1 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 535$ K)

nicht zu verlassen), jedoch noch keine Periodenverdoppelung stattfand, was das gesamte Verhalten komplizieren würde (Abb. 9.3, vgl. Abschnitt 7.2, Abb. 7.9 und 7.16). Der Nachteil dieser autonomen Oszillationen war, daß in diesem Bereich die Eigenfrequenz stark von den Parametern abhängt (Abb. 7.14), so daß sie, insbesondere bei längeren Meßreihen, bei denen Driften der Bedingungen nie ganz verhindert werden konnte, häufig neu bestimmt werden mußte.

Da die erreichbare Modulationsfrequenz durch den experimentellen Aufbau nach oben beschränkt war (Abschnitt 2.3), konnten nicht alle Messungen unter denselben Bedingungen erfolgen, vielmehr mußte zur Untersuchung des

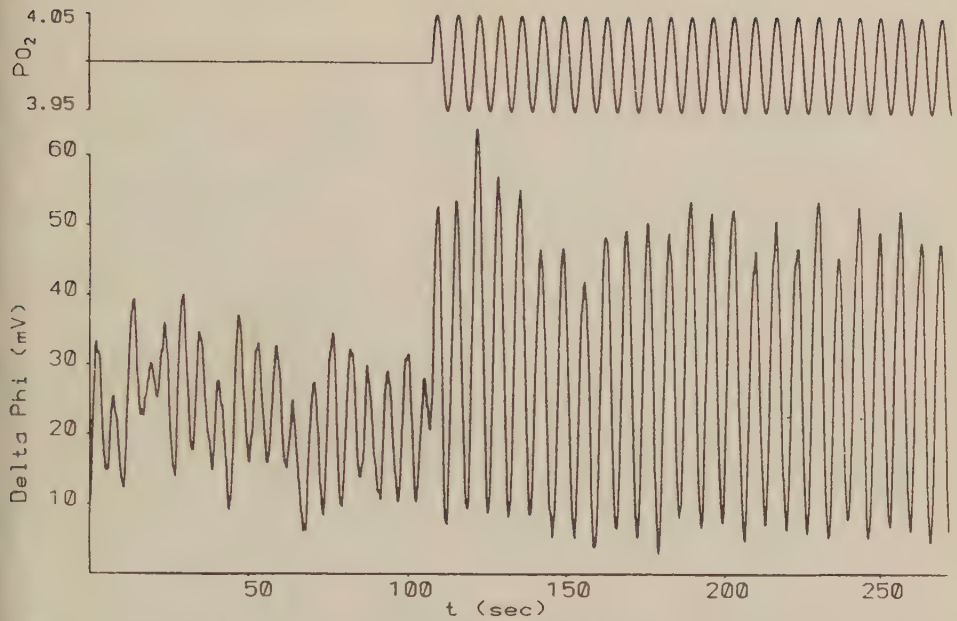


Abb. 9.2 Phase-locking an Hand aperiodischer autonomer Oszillationen ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 1.9 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K)

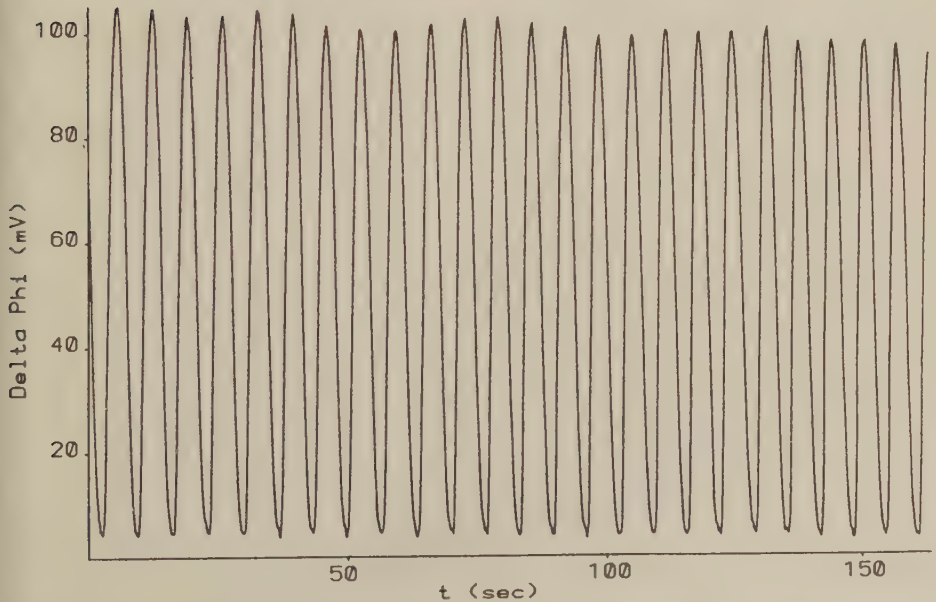


Abb. 9.3 Periodische Oszillationen vor Modulation ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2.1 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K)

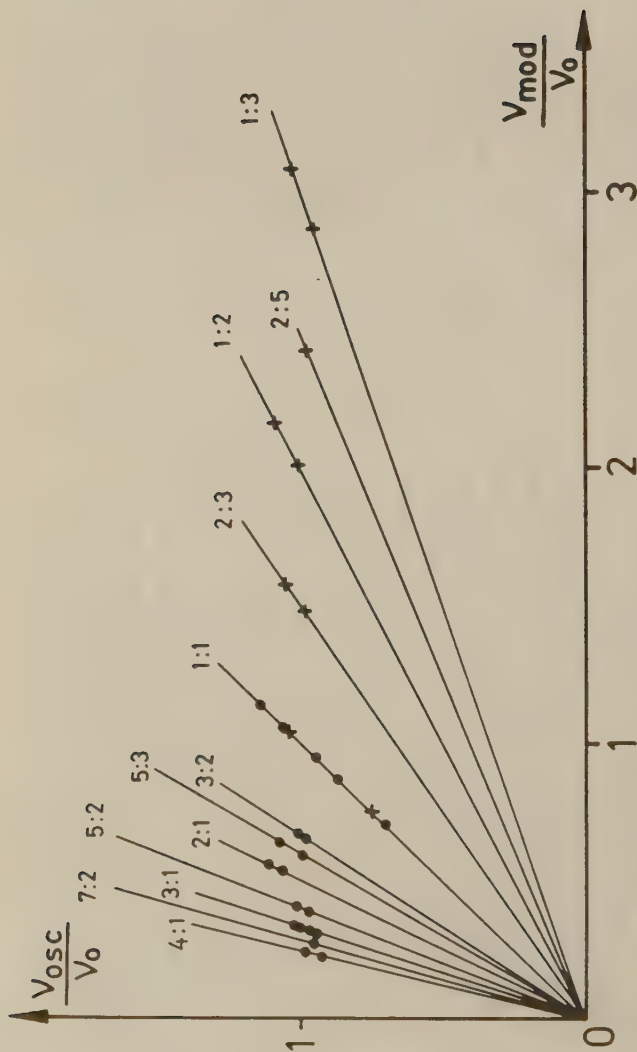


Abb. 9.4 Resultierende vs. erregende Frequenz (beide normiert auf Eigenfrequenz) für verschiedene Ordnungen des Entrainments (Amplitude etwa 1% P_{O_2} , für 3:2- und 5:3-superharmonisches Verhalten 0.5%)

Bedingungen: Punkte: wie Tab. 9.1 B

Kreuze: wie Tab. 9.1 C

subharmonischen Bereiches ν_0 durch Senken des Druckes und der Temperatur reduziert werden.

Durch Variation des Verhältnisses von erregender und natürlicher Frequenz (und gelegentlicher Änderung der Amplitude) wurden eine Reihe synchronisierter Zustände festgestellt. Eine Übersicht über zwei Meßreihen findet sich in Abb. 9.4 in einer Frequenz-Frequenz-Auftragung. Die Identifizierung der Entrainment-Ordnung über die Hauptfrequenz ist allerdings problematisch, da sich benachbarte quasiperiodische Oszillationen (Abschnitt 9.4) oft im Fourierspektrum nur wenig von synchronisierten Zuständen unterscheiden. Häufig war die Zuordnung jedoch direkt am Schreiber durch Abzählen der Peaks möglich. Das beste Kriterium für das Vorliegen von phaselocking ergibt sich aus der stroboskopischen Methode. In den Plots erscheinen im Falle von $k:l$ -Entrainment im Idealfall 1 diskrete Punkte /53/; k kann dann aus dem Frequenzverhältnis oder aus der Periodizität der resultierenden Oszillation bestimmt werden /336/.

In Tabelle 9.1 sind alle aufgefundenen Arten von Entrainment zusammengestellt. Beispiele entsprechender Zeitserien finden sich in den Abb. 9.5 - 9.17, die zugehörigen stroboskopischen Plots in 9.18 - 9.20.

Es fällt auf, daß die Synchronisation mit zunehmendem k und l immer schwächer ausgeprägt wird. Dies äußert sich in den Zeitserien dadurch, daß korrespondierende Peaks nicht mehr gleiche Höhe haben. In den stroboskopischen Darstellungen ergeben sich immer stärkere Streuungen (z.B. 4:1 und 7:2 superharmonisch, Abb. 9.5, 9.6 sowie 9.18 e und f). Für noch größere Frequenzverhältnisse (etwa 9:2, 5:1) wurden die Unregelmäßigkeiten so stark, daß nicht mehr von Synchronisation gesprochen werden kann.

Tabelle 9.1 Aufgefundene Entrainment-Ordnungen

	k:1	Bed.	ν_{mod} [mHz]	A [%]	Zeitserie	Stroboskop. Plot	[s]
superh.	4:1	A	61	1.2	Abb. 9.5	9.18f	1.5
	7:2	B	47	1.2	9.6	9.18e	6.3
	3:1	B	60	1.2	9.7	9.18d	3.3
	5:2	B	70	1.2	9.8	9.18c	3.75
	2:1	A	110	1.2	9.9	9.18b	1.9
	3:2	B	126	0.5	9.10	9.18a	2.6
	5:3	B	112	0.5	9.11	9.19a	8.9
harm.	1:1p1	C	69	1.2	9.12	9.19b	14.7
	1:1p2	C	143	1.2	9.13	9.19c	14.2
subh.	2:3	C	128	0.7	9.14	9.20a	6.1
	1:2	C	183	1.2	9.15	9.19d	5.4
	2:5	C	222	1.2	9.16	9.20b,c	4.6, 0.8
	(1:3)	D	59	2	9.17	9.20d	7.5

Bedingungen:	P_{O_2}	P_{CO}	T [K]	ν_0 [mHz]
A	4.15	2.1	530	240 - 250
B	4	2 - 2.1	530	160 - 190
C	3	1.7	525	85 - 100
D	1	0.45	523	21
[10 ⁻⁵ Torr]				

(Die teilweise großen Unterschiede in der Eigenfrequenzen erklären sich aus der Schwierigkeit, bei verschiedenen Messungen wieder exakt gleiche Bedingungen einzustellen.)

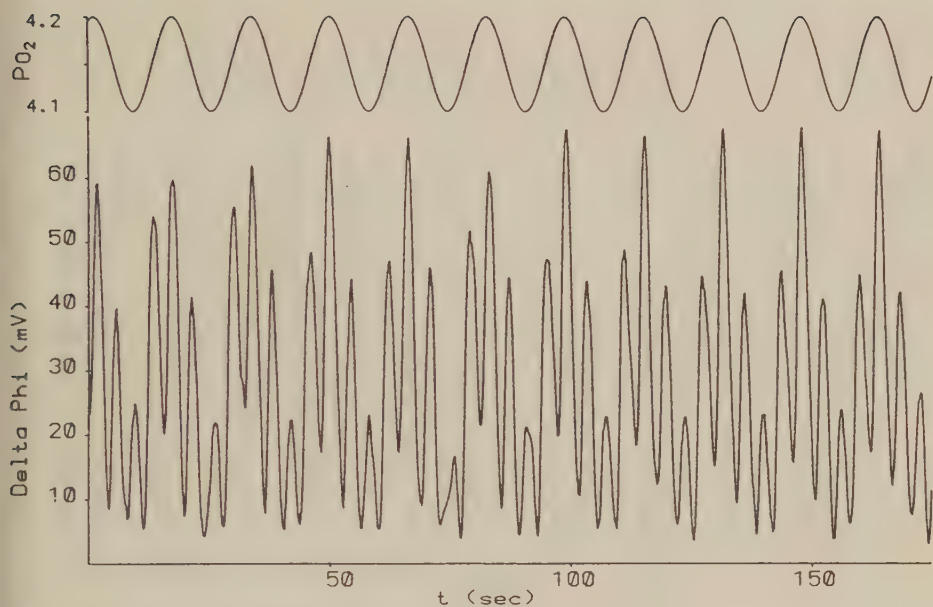


Abb. 9.5 Siehe Tab. 9.1

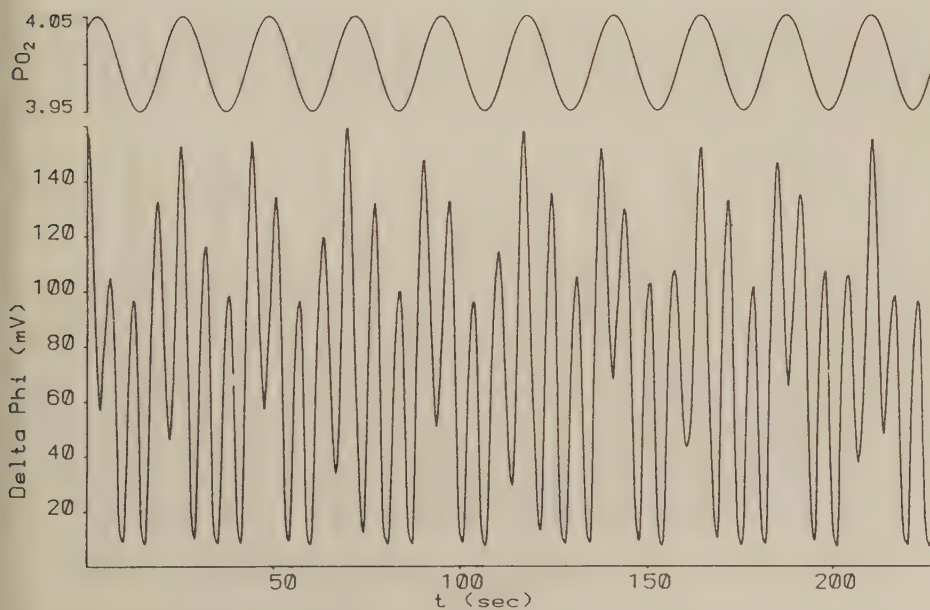


Abb. 9.6 Siehe Tab. 9.1

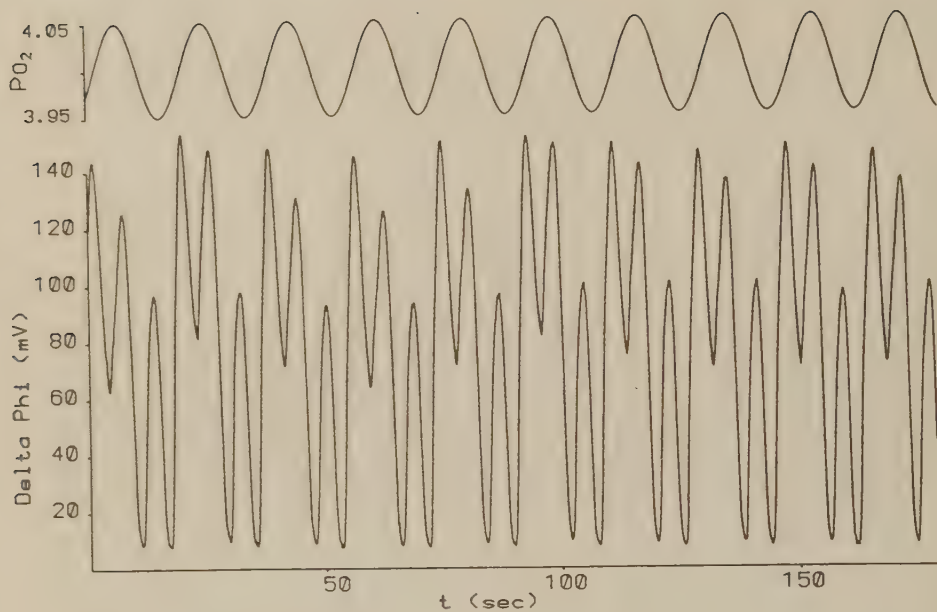


Abb. 9.7 Siehe Tab. 9.1

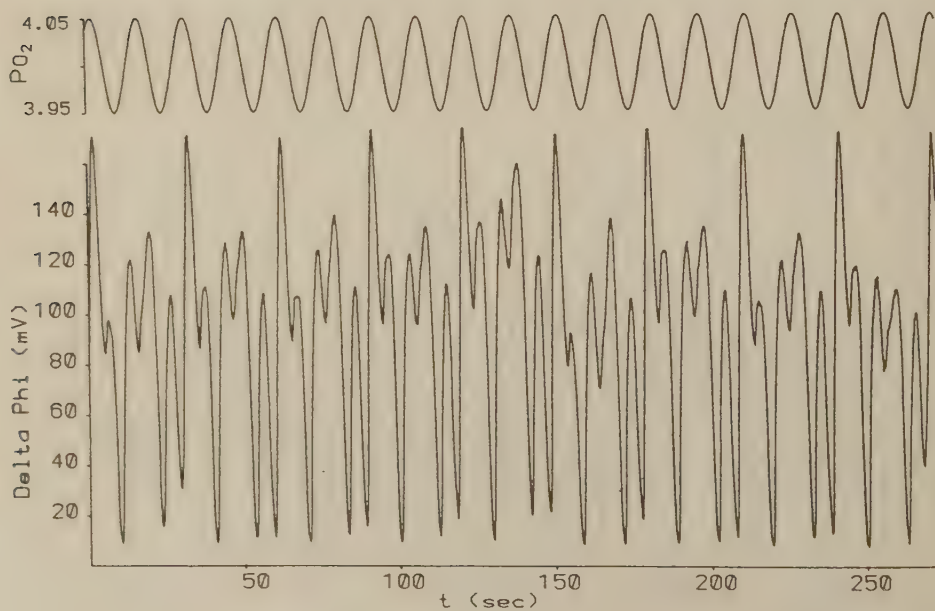


Abb. 9.8 Siehe Tab. 9.1

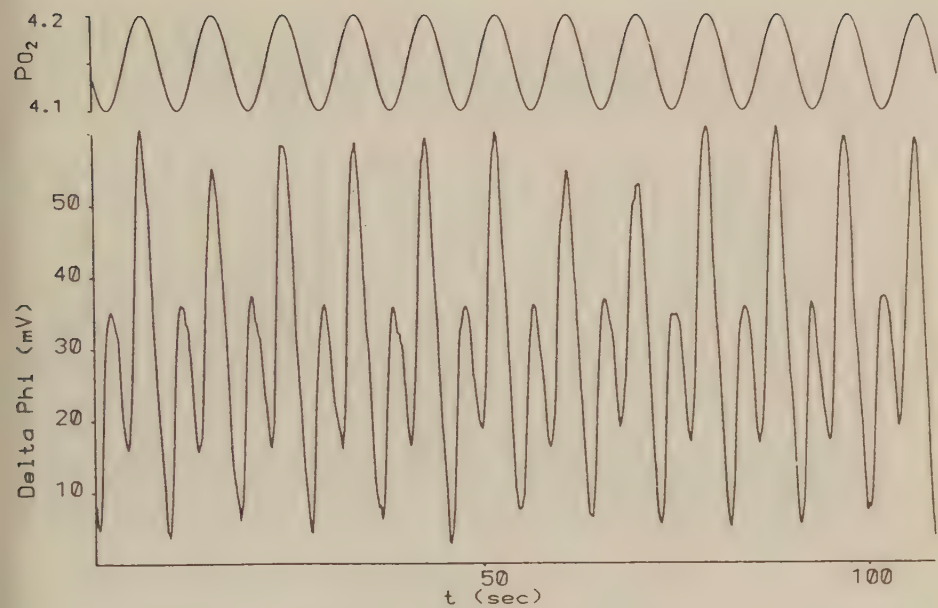


Abb. 9.9 Siehe Tab. 9.1

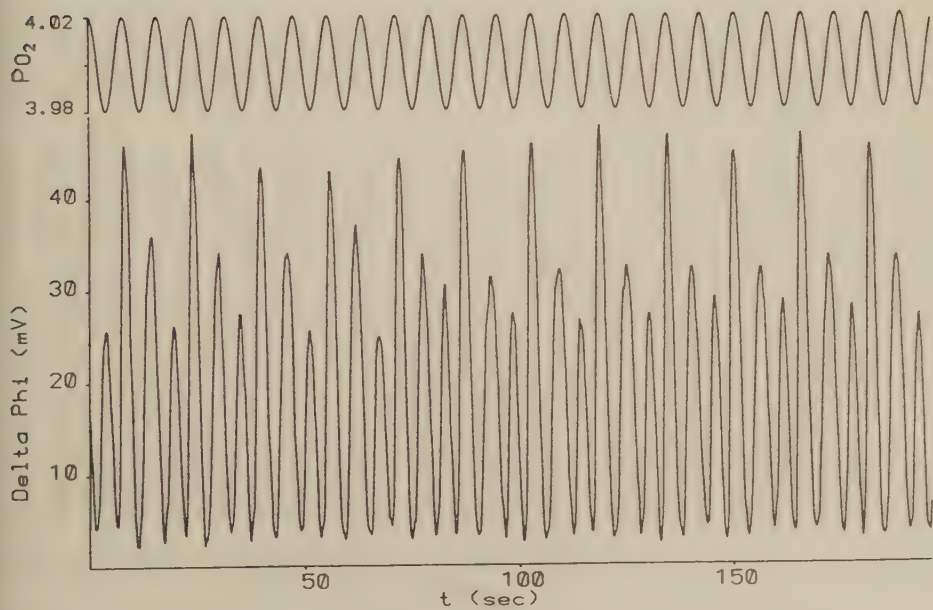


Abb. 9.10 Siehe Tab. 9.1

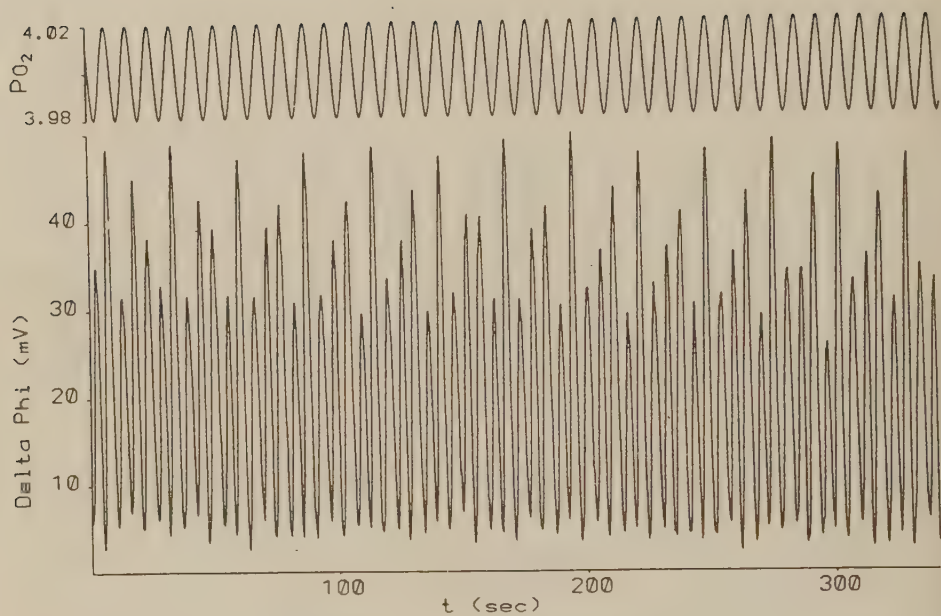


Abb. 9.11 Siehe Tab. 9.1

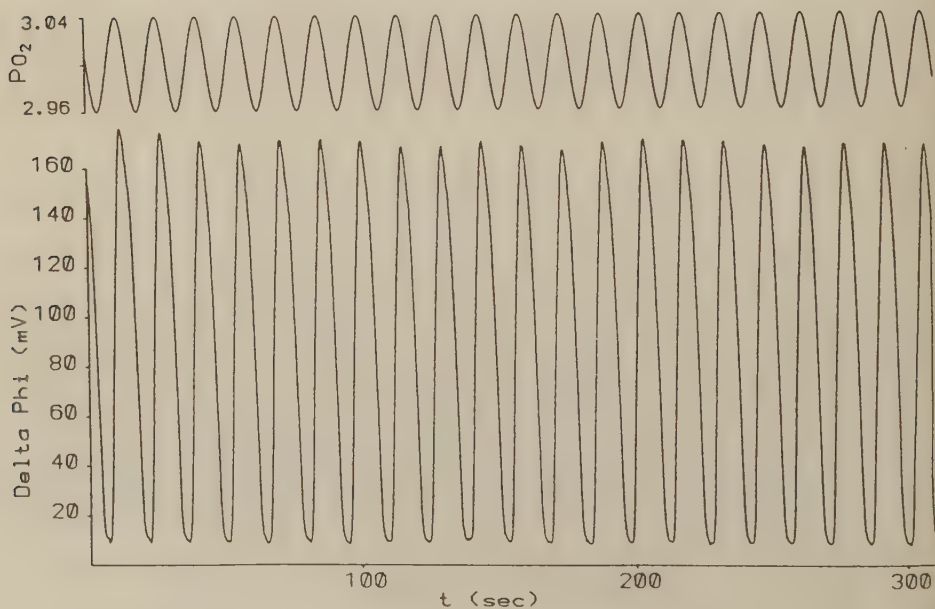


Abb. 9.12 Siehe Tab. 9.1

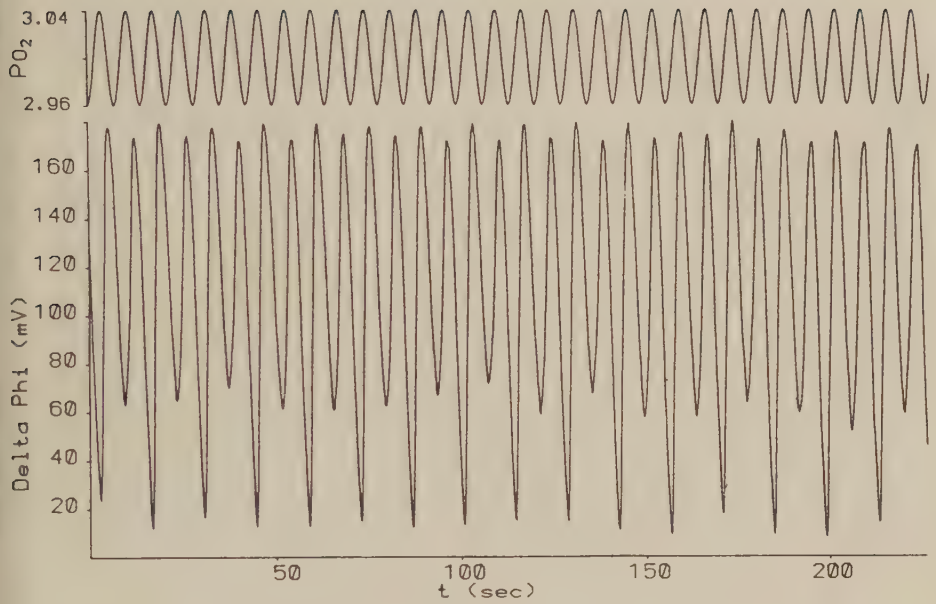


Abb. 9.13 Siehe Tab. 9.1

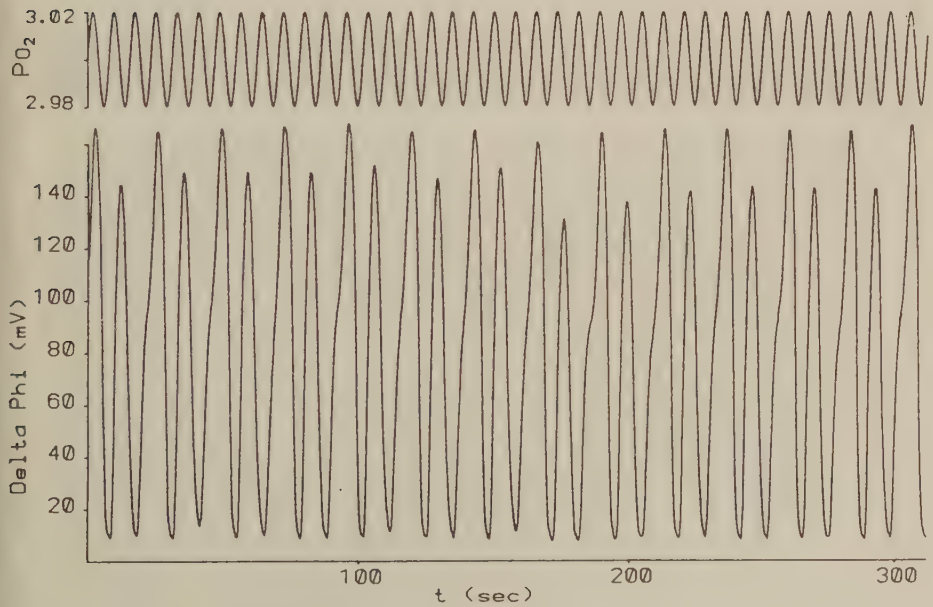


Abb. 9.14 Siehe Tab. 9.1

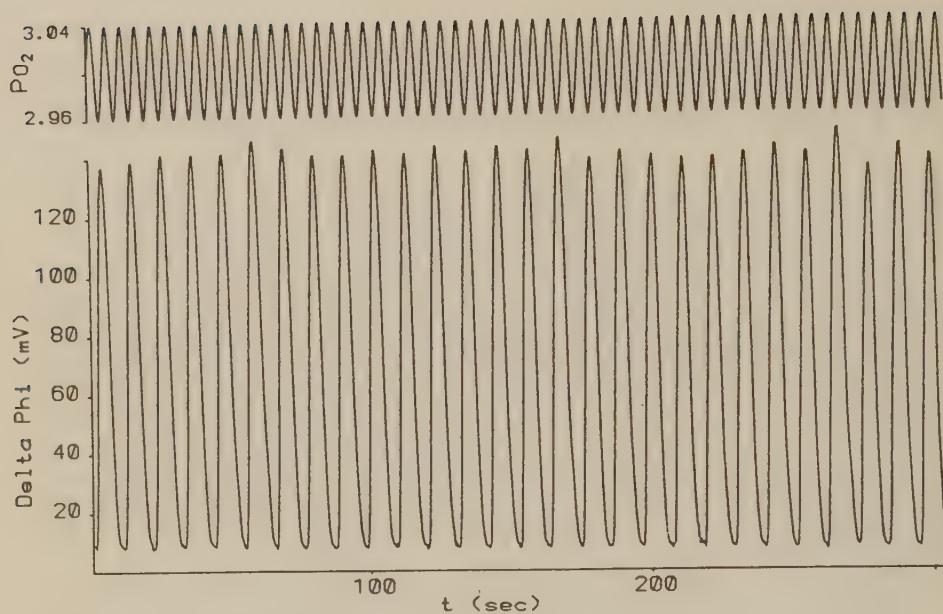


Abb. 9.15 Siehe Tab. 9.1

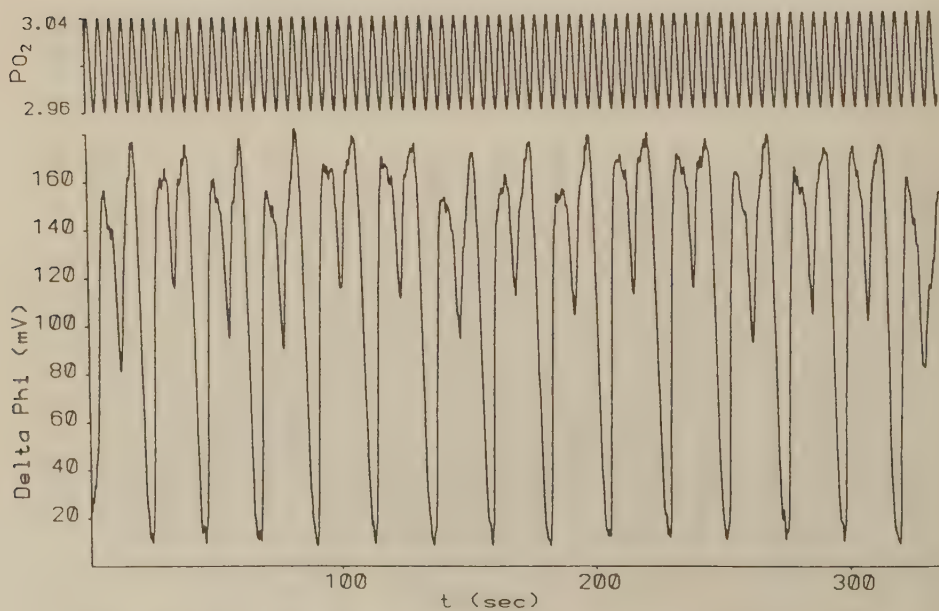


Abb. 9.16 Siehe Tab. 9.1

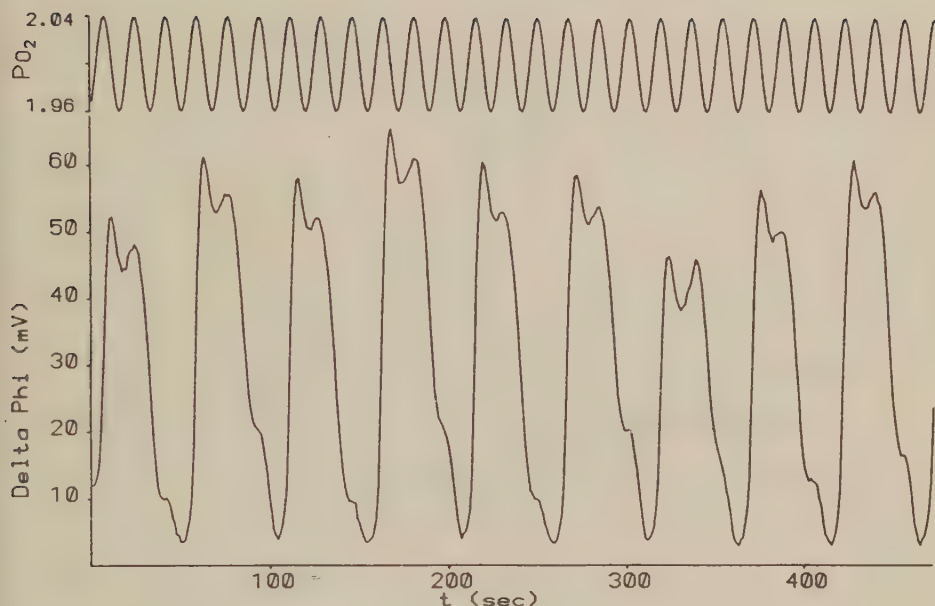


Abb. 9.17 Siehe Tab. 9.1

Bei den stroboskopischen Plots von $(2n+1):2$ -superharmonischem Entrainment ist jeweils ein Bereich stark in die Länge gezogen. Dieser Effekt rührt daher, daß ein Punkt auf die Flanke eines Peaks trifft und somit eine große Streuung des zugehörigen $\Delta\varphi$ -Wertes resultiert.

Den Daten für subharmonisches Entrainment kleiner als $1:2$ waren kleine weitere Peaks überlagert (Abb. 9.16). Ein eindeutiges $1:3$ -Verhältnis wurde unter keinen Bedingungen erhalten (Abb. 9.17, 9.20 d), lediglich die Hauptfrequenz der erzwungenen Schwingung entsprach dem dritten Teil der Erregerfrequenz.

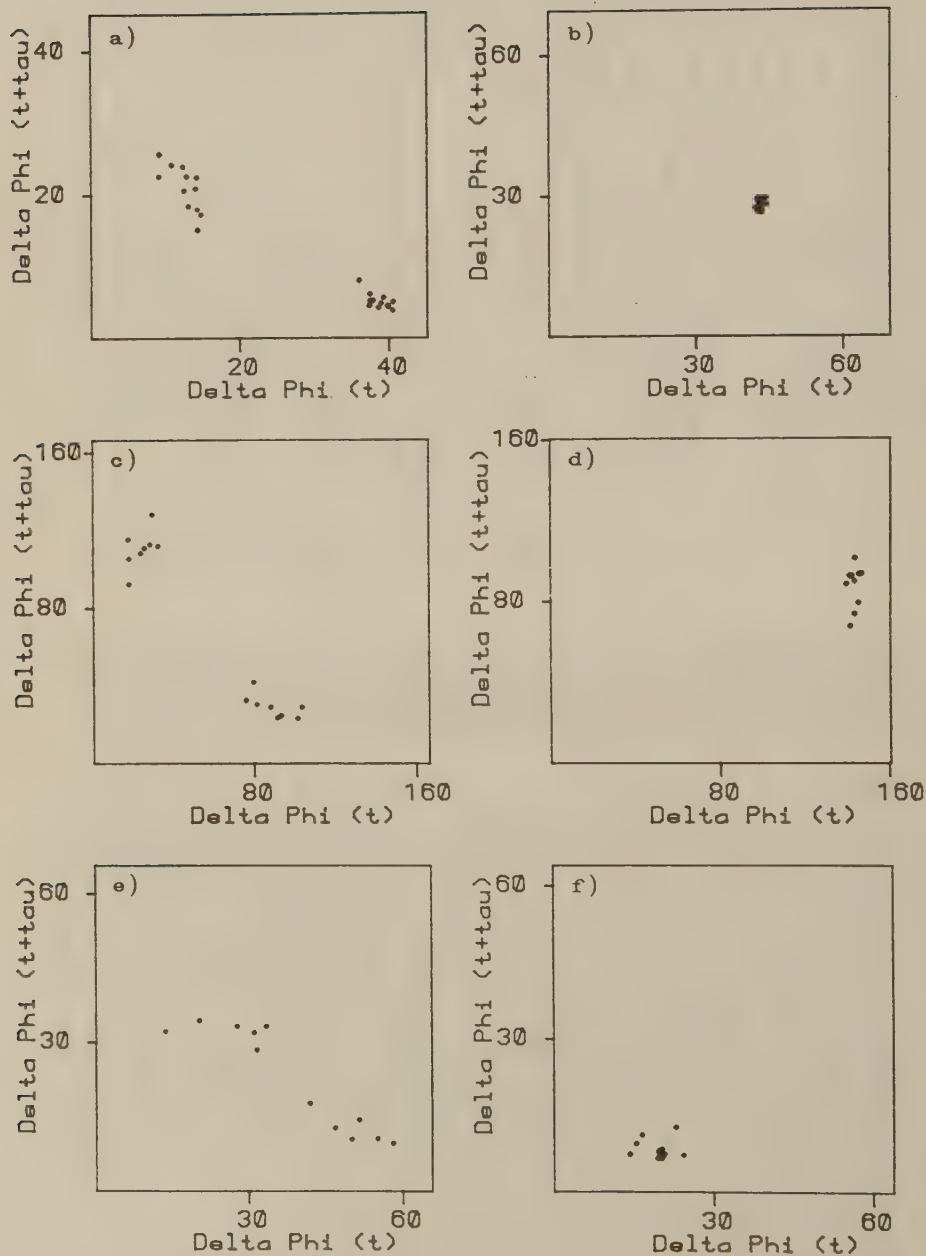


Abb. 9.18 Siehe Tab. 9.1

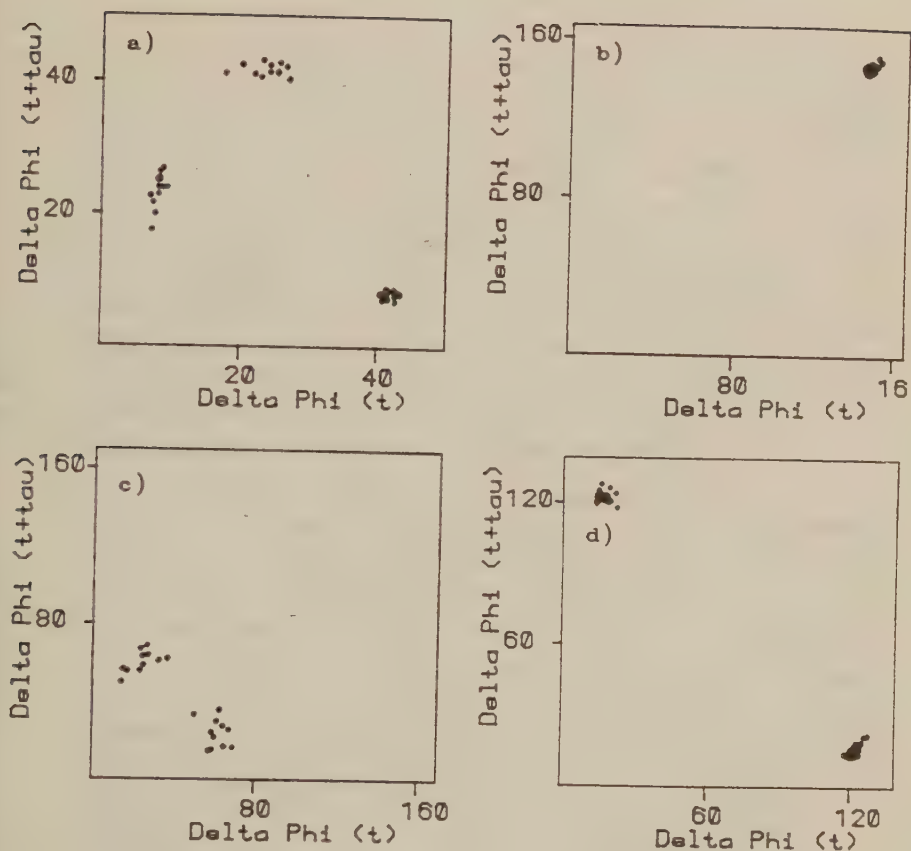


Abb. 9.19 Siehe Tab. 9.1

Die erwarteten fünf diskreten Bereiche in der stroboskopischen Darstellung des 2:5-subharmonischen Entrainments konnten nicht alle aufgelöst werden. In Abb. 9.20 b und c sind daher Plots für zwei verschiedene Zeitverschiebungen gezeigt, wobei einmal zwei, das andere Mal drei Bereiche erhalten wurden. (Die Ordnung ist jedoch problemlos aus der Zeitserie (Abb. 9.16) ersichtlich.)

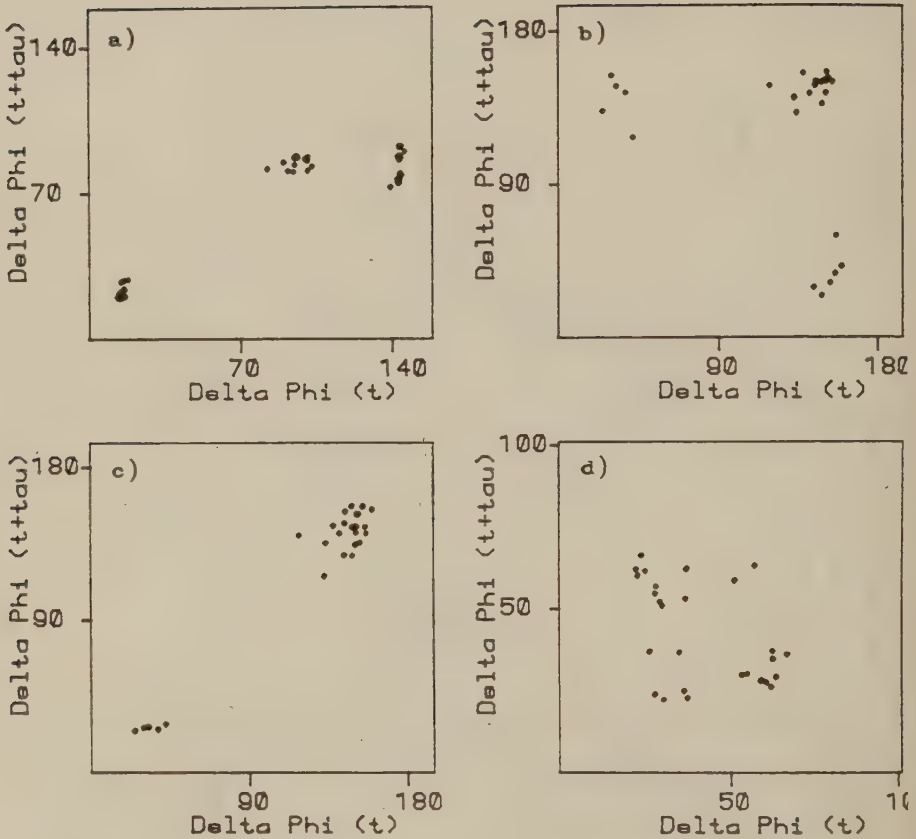


Abb. 9.20 Siehe Tab. 9.1

Generell läßt sich k aus der Periodizität der Zeitserie bestimmen, die bei $k:1$ -Entrainment gleich k ist /336/, d.h. die erzwungene Oszillation besteht aus sich wiederholenden Mustern aus k unterscheidbaren Schwingungen. Eine Ausnahme bildeten die erwarteten einfachperiodischen Banden, die zu hohem ν_{mod}/ν_0 -Verhältnis periodenverdoppelt waren (Abb. 9.13 und 9.19 c).

9.2.2 Phasendiagramm

Durch Variation von Frequenz und Amplitude der Erregung erhält man ein sog. Phasendiagramm, das die Art der resultierenden Schwingung in Abhängigkeit der beiden Parameter zeigt /53/. Ein komplettes derartiges Diagramm wurde theoretisch an Hand des Brusselators ausgearbeitet /332/. Es enthält 8 durch quasiperiodische Bereiche getrennte Entrainment-Banden sowie bei höheren Modulationsamplituden eine Kaskade von Periodenverdopplungen einschließlich Chaos. Experimentell wurden bisher Ausschnitte mit 4 bzw. 3 Banden an der BZ-Reaktion /334, 336/ und 5 bei der Oxidation von Acetaldehyd in der Gasphase bestimmt /337/.

Die Bestimmung des Phasendiagramms bei der CO-Oxidation an Pt(110) war dadurch beschränkt, daß einfach-periodische autonome Oszillationen nur in der Nähe des stationären Zustandes β existieren und somit die Modulationsamplitude nur bis zu etwa 1.3% p_{O_2} erhöht werden konnte, ohne den Oszillationsbereich zu verlassen (Abb. 9.21). Unterhalb 0.4% p_{O_2} wurden (außer im fundamentalen Bereich) keine stabilen synchronisierten Zustände mehr erhalten, wohl deswegen, weil bereits das Rauschen im Gaseinlaßsystem etwa 0.1% betrug und somit in der gleichen Größenordnung lag. Die Amplitude konnte also um einen Faktor von 3 variiert werden. Der zu untersuchende Frequenzbereich ergab sich aus den im letzten Abschnitt beschriebenen Ergebnissen zu etwa $0.2 \leq \nu_{\text{mod}} / \nu_0 \leq 2.5$.

Die superharmonischen Entrainment-Banden wurden bei $p_{O_2} = 4.15 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2.1 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 530$ K (entsprechend $\nu_0 = 240 - 250$ MHz) gemessen. Die Amplituden ergaben sich aus dem linearen Zusammenhang zwischen Vordruck und Kammerdruck (Abb. 2.2), die Frequenzen wurden mit einem Computerprogramm vorgegeben und auf die in regelmäßigen Abständen gemessene Eigenfrequenz bezogen. Die Ergebnisse sind in Abb. 9.22 zusammengefaßt.

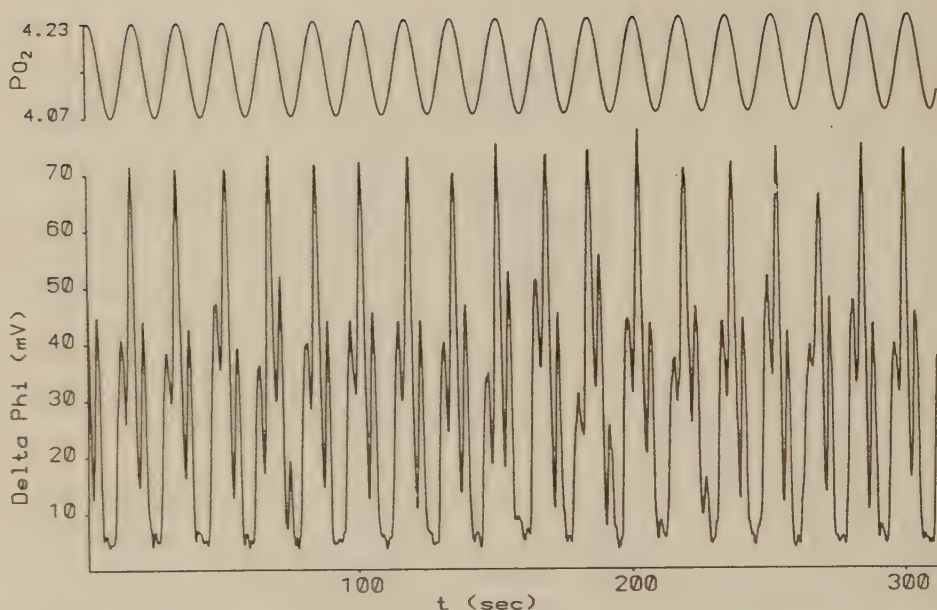


Abb. 9.21 Erzwungene Oszillationen bei $\nu_0/\nu_{\text{mod}} \approx 4$ und 1.5% Amplitude. Das p_{O_2} -Minimum stößt an die Oszillationsgrenze, so daß der zu erwartende 4. Peak weitgehend unterdrückt wird ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2.1 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K)

Synchronisierte Oszillationen sind durch Kreuze dargestellt. Dazwischen wurde unregelmäßiges Verhalten ohne feste Phasenbeziehung (Kreise) gefunden, das in Abschnitt 9.4 genauer charakterisiert wird.

Untersuchungen im subharmonischen Bereich wurden bei $p_{O_2} = 3 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 1.6 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 525$ K ($\nu_0 = 90 - 115$ mHz) durchgeführt, wobei auf die etwas problematischen Daten jenseits des 1:2-Bereiches verzichtet wurde. Die Form der erhaltenen Entrainment-Banden ist in Abb. 9.23 gezeigt. Die einbeschriebenen Zahlen bezeichnen die Periodizität der erzwungenen Oszillationen. Größere Periodizitäten als 2 wurden nicht

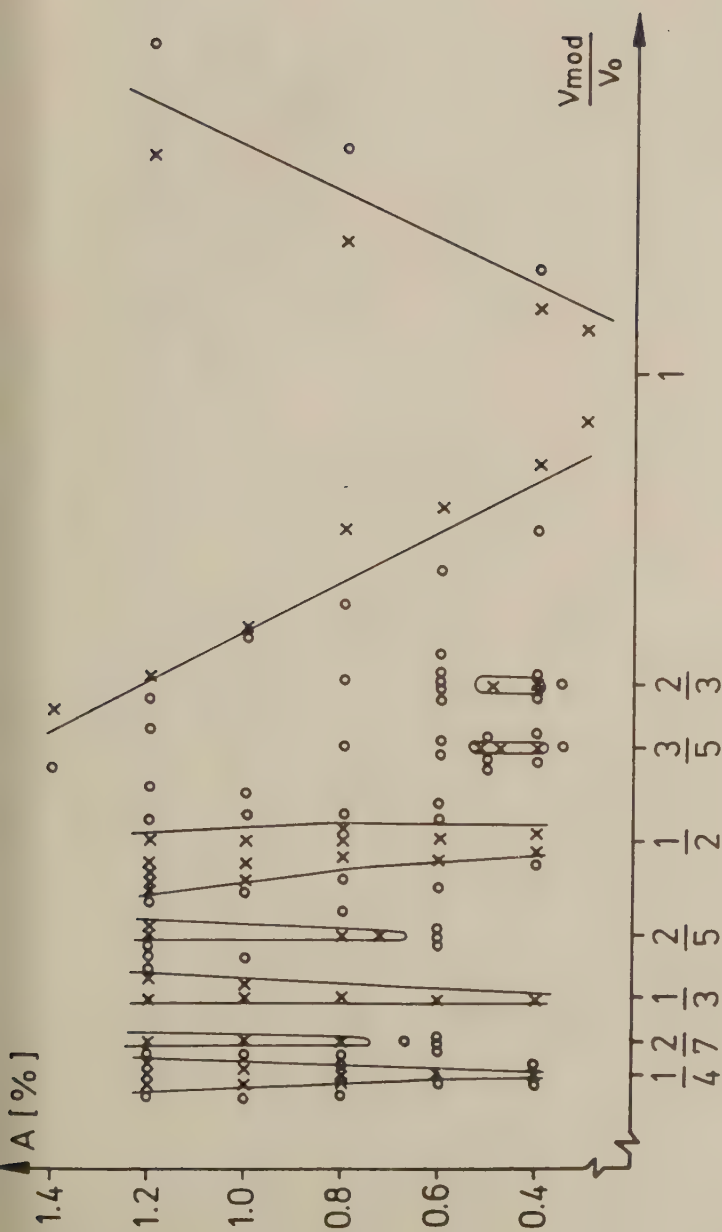


Abb. 9.22 Superharmonisches Entrainment in Abhängigkeit von Frequenz und Amplitude der P_{O_2} -Modulation ($p_{O_2} = 4.15 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2.1 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K, $\nu_0 = 240 - 250$ mHz)

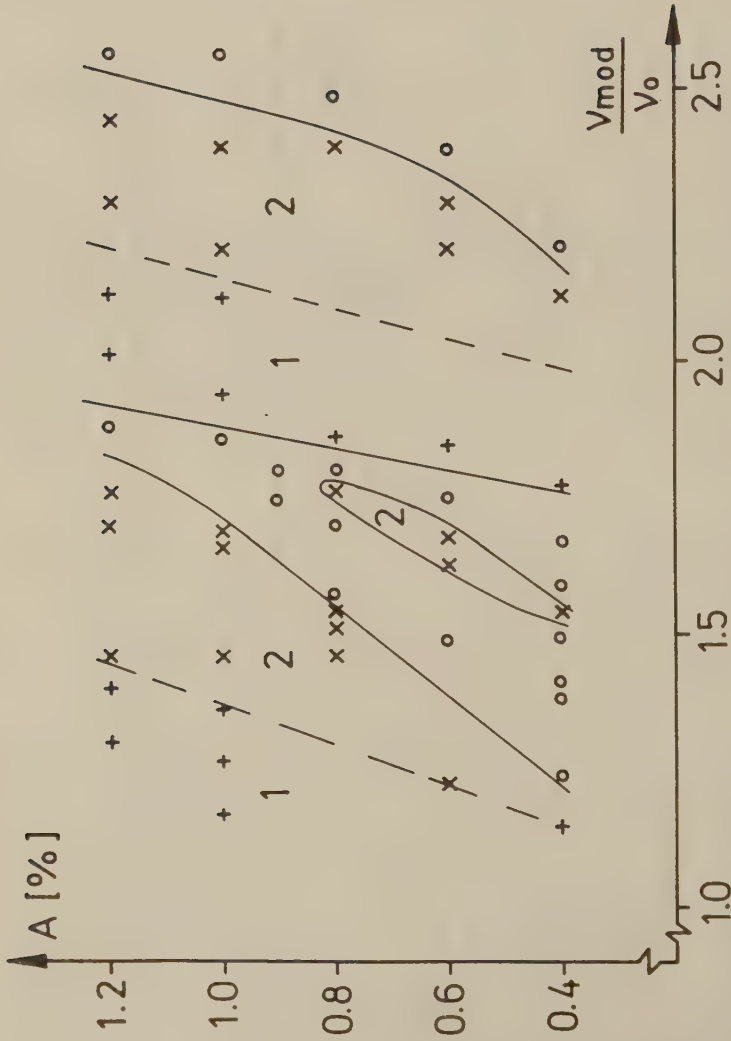


Abb. 9.23 Subharmonisches Entrainment in Abhängigkeit von Frequenz und Amplitude der p_{O_2} -Modulation ($p_{O_2} = 3 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 1.6 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 525$ K, $\nu_0 = 90 - 115$ mHz)

erhalten; vielmehr erfolgte der Übergang zu quasiperiodischem Verhalten (Abschnitt 9.4)

Das erhaltene Phasendiagramm entspricht in seinen qualitativen Eigenschaften den theoretischen Vorhersagen /332/. So werden die einzelnen Entrainment-Banden mit zunehmender Modulationsamplitude breiter (vgl. /336, 337/). Bei hohen Amplituden dominiert der harmonische Bereich und überdeckt die benachbarten. Dieser Effekt konnte aus oben genannten Gründen nicht mehr zu noch stärkeren Störungen weiterverfolgt werden. Im dem berechneten Phasendiagramm aus /332/ werden schließlich alle Banden bis auf eine (die 1:2-subharmonische) vom harmonischen Entrainment vereinigt.

9.3 Chemisches Resonanzverhalten

Generell nimmt die Amplitude einer Oszillation bei Vorliegen von Entrainment zu, ein Effekt, der im harmonischen Bereich am stärksten ausgeprägt ist /53/ (Abb. 9.24). Gedämpfte nichtlineare Oszillatoren zeigen in diesem Bereich klassisches Resonanzverhalten (d.h. gleiche Amplituden und Phasen wie lineare Schwingungen). Dies wurde an einem durch Zuführung von Bromid gedämpften BZ-Oszillator experimentell bestätigt /333, 334/. Im Gegensatz zu linearen Systemen sollten (ungedämpfte) nicht-lineare auch innerhalb höherer Entrainment-Banden resonanzähnliches Verhalten aufweisen /354/.

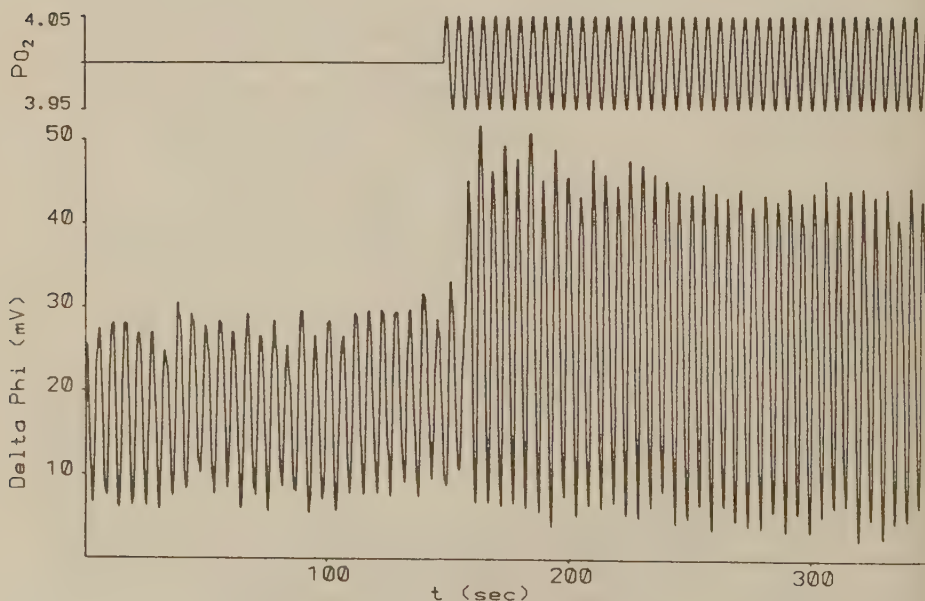


Abb. 9.24 Erhöhung der Amplitude bei Zuschalten einer Modulation etwa gleicher Frequenz ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K, $\nu_{mod} = 200$ mHz, $A_{mod} = 1.2\%$)

9.3.1 Harmonische Resonanz

Die Modulationsfrequenz wurde bei konstanter Amplitude über den Bereich des harmonischen Entrainments variiert. Am Schreiber wurde jeweils die Phasenbeziehung zwischen p_{O_2} - und $\Delta\varphi$ -Maximum bestimmt. Als Maß für die Amplitude wurden die Varianzen berechnet. Die Ergebnisse für $A_{\text{mod}} = 1.2\% p_{O_2}$ sind in Abb. 9.25 dargestellt. Die Bedingungen entsprachen 4×10^{-5} Torr Sauerstoff, 2×10^{-5} Torr CO und 530 K (ν_0 ca. 163 mHz). Die gestrichelt eingezeichneten Daten wurden bei $p_{O_2} = 3 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 1.7 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 525$ K erhalten (ν_0 ca. 90 mHz). Der Verlauf der Phasenverschiebung entspricht dem einer klassischen Resonanzkurve. Um $\nu_{\text{mod}}/\nu_0 \approx 1$ ist eine Zunahme der (mittleren) Amplitude zu verzeichnen. Da das System nicht gedämpft wurde, ergaben sich auch in den Randbereichen endliche Amplituden. (Benachbarte Datenfiles außerhalb der 1:1-Bande und die ungestörten Oszillationen sind zum Vergleich eingezeichnet.)

Das gleiche Verhalten wurde bei p_{CO} -Modulation erhalten ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 525$ K, $p_{CO} = 1.9 \times 10^{-5}$ Torr, ν_0 ca. 115 mHz, Abb. 9.26). Die Modulationsamplitude betrug 1.6%, d.h. im p_{CO} -Maximum wurde die Oszillationsgrenze erreicht, was jedoch (im 1:1-Bereich) nicht weiter störend wirkte. Die erhaltenen Varianzen beschreiben eine ähnliche Kurve wie in Abb. 9.25, die Phasenverschiebungen zwischen p_{CO} - und $\Delta\varphi$ -Maximum sind naturgemäß gegenüber der p_{O_2} -Modulation um 180° versetzt. Die Tatsache, daß sich die Kurven in Abb. 9.26 über einen größeren Bereich von ν_{mod}/ν_0 hinziehen, spiegelt die Verbreiterung der Entrainment-Bande infolge der größeren Modulationsamplitude wider.

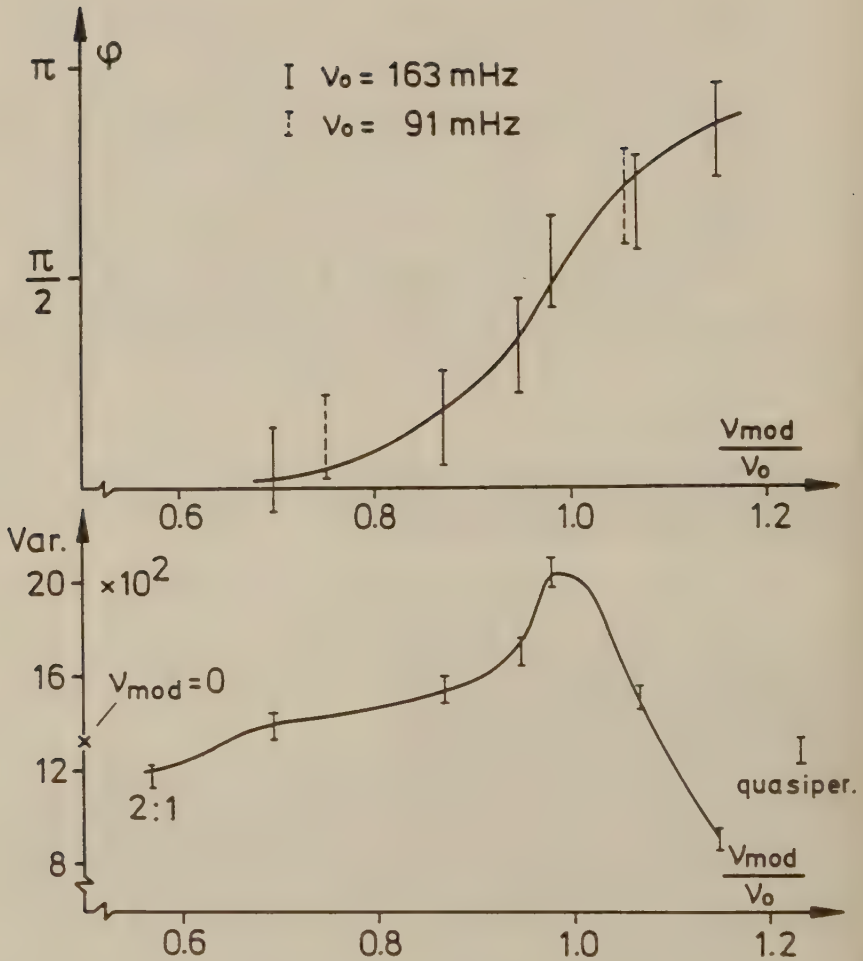


Abb. 9.25 Phasenverschiebung zwischen den Maxima von p_{O_2} und $\Delta\varphi$ sowie Varianz der Zeitserien in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz im harmonischen Bereich (Bedingungen s. Text)

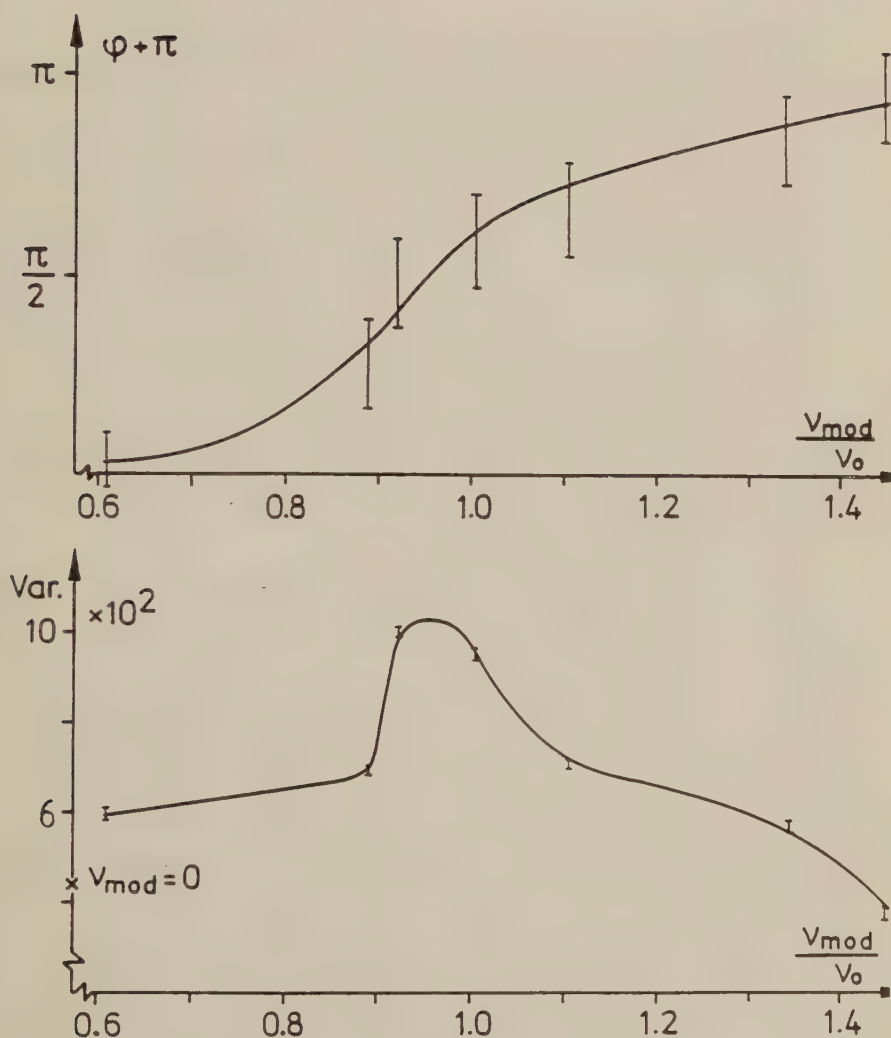


Abb. 9.26 Phasenverschiebung zwischen Maxima von p_{CO} und $\Delta\varphi$ und Varianz der Zeitserien in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz im harmonischen Bereich ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 1.9 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 525$ K, V_0 ca. 115 mHz, $A_{mod} = 1.6\% p_{CO}$)

9.3.2 Verhalten im 2:1-superharmonischen Bereich

Analoge Messungen wie im vorangegangenen Abschnitt wurden in der 2:1-Entrainment-Bande bei 4.15×10^{-5} Torr O_2 , 2.15×10^{-5} Torr CO und 530 K ($\nu_0 \approx 205$ MHz) durchgeführt. Eine signifikante Erhöhung der Varianz konnte dabei nicht festgestellt werden, jedoch zeigten die Fourier-Koeffizienten c^2 um $2\nu_{\text{mod}}$ ein erkennbares Anwachsen und Abfallen mit einem Maximum bei $\nu_{\text{mod}}/\nu_0 \approx 0.5$ (Abb. 9.27). Da in der diskreten Fourier-Analyse die Intensitäten i.a. auf mehrere benachbarte Punkte verteilt sein können, wurde jeweils über vier Punkte, die der doppelten Modulationsfrequenz am nächsten kommen, summiert. Die entsprechende Auftragung ist in Abb. 9.28 a gezeigt, zusammen mit den Werten für die quasiperiodischen Zeitserien gerade außerhalb des Entrainment-Bereiches.

Wegen des Peakverhältnisses von 2:1 ergeben sich nun zwei Phasenverschiebungen φ . Die des größeren der beiden Peaks ist in Abb. 9.28 b dargestellt, sie steigt von etwa -90° auf 0° . Darüber ist der (etwas genauer meßbare) Abstand der beiden erzwungenen Schwingungen (bezogen auf die Modulationsperiode) aufgetragen. Er sinkt im Minimum fast auf 180° ab, jedoch liegt dieses bei höherem ν_{mod}/ν_0 -Verhältnis als das Maximum der Fourier-Koeffizienten.

Ausgeprägtes Resonanzverhalten wie im harmonischen konnte im 2:1-superharmonischen Bereich nicht festgestellt werden. Lediglich die quantitative Auswertung der Fourier-Analyse ergab, daß die Aufprägung der externen Frequenz etwas intensiver wurde, wenn diese ziemlich exakt der halben Eigenfrequenz entsprach. Das Zustandekommen der zugehörigen Phasenverschiebungen ist nicht geklärt.

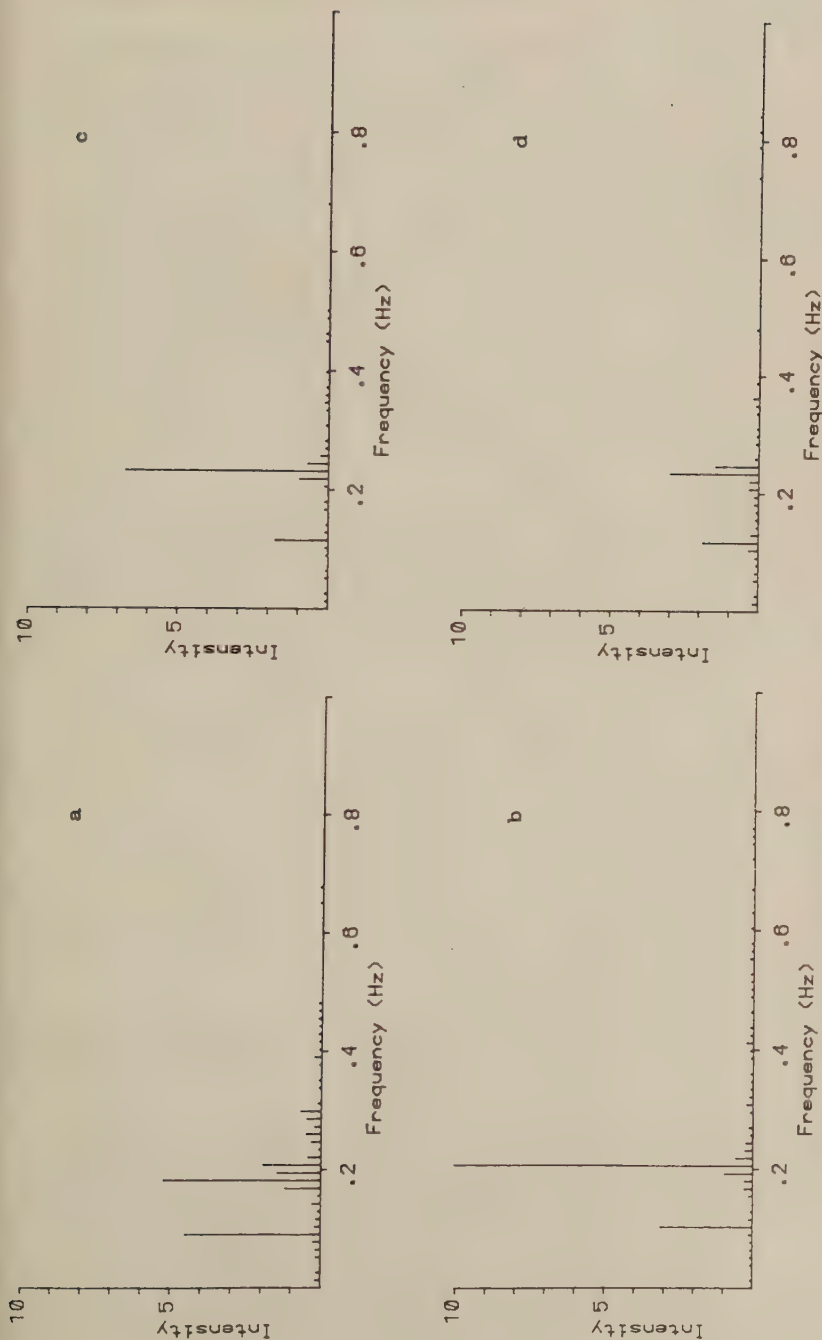


Abb. 9.27 Frequenzspektren erzwungener Oszillationen bei $V_{\text{mod}}/V_0 = 0.465$ (a), 0.501 (b), 0.562 (c), alle 2:1-superharmonisch) und 0.575 (d, quasiperiodisch) ($p_{\text{O}_2} = 4.15 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{\text{CO}} = 2.15 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K, $V_0 \approx 205$ mHz, $A_{\text{mod}} = 1.2\% p_{\text{O}_2}$)

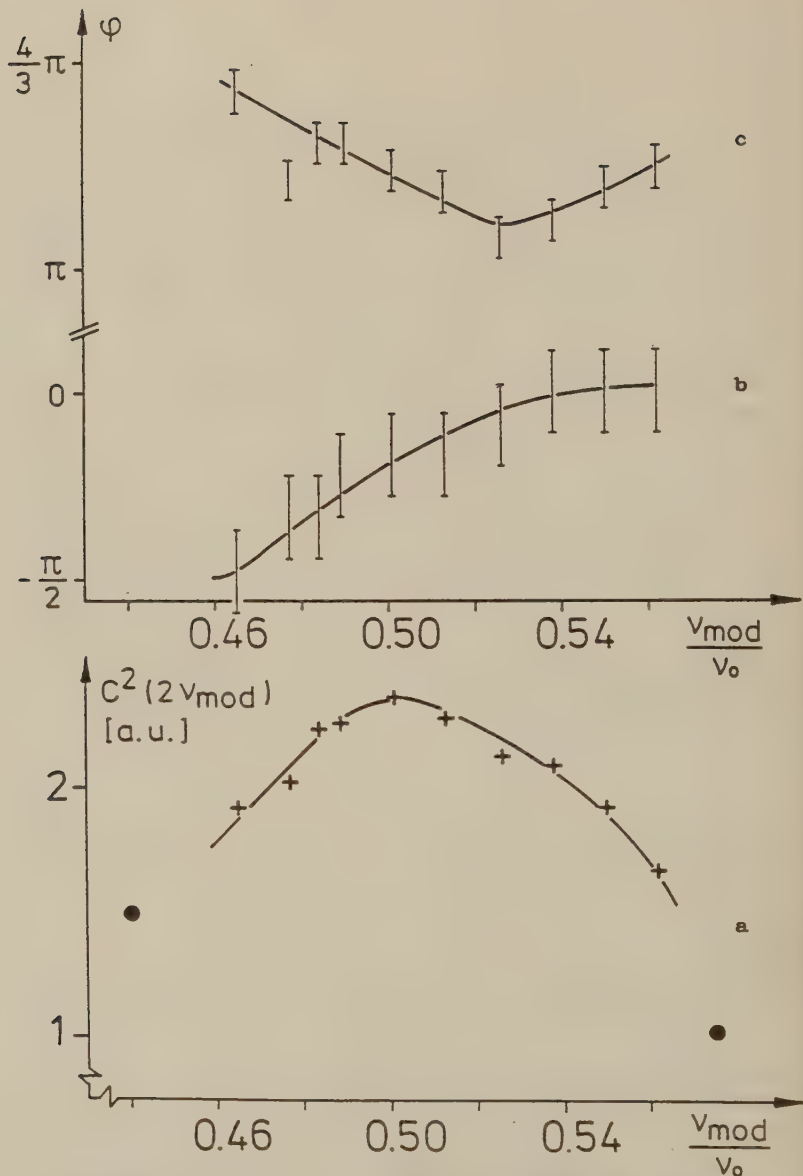


Abb. 9.28 Summe über die vier $2v_{\text{mod}}$ am nächsten kommenden Fourier-Koeffizienten (a), Phasenverschiebung zwischen $p_{O_2^-}$ - und $\Delta\varphi$ -Maxima (b) sowie Abstand der beiden Peaks im 2:1-superharmonischen Bereich (c) als Funktion der Modulationsfrequenz; die runden Punkte stehen für die FFT-Ergebnisse der benachbarten quasiperiodischen Oszillationen.

9.4 Quasiperiodische Oszillationen und "Frequency Pulling"

Zwischen den einzelnen Entrainment-Banden erwartet man sog. quasiperiodisches Verhalten /332/. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß keine konstante Phasenbeziehung zur Modulation besteht, sondern diese sich in jeder Periode etwas verschiebt. Der Grund hierfür liegt darin, daß die entsprechenden Frequenzen inkommensurabel sind /53/. Quasiperiodisches Verhalten kann mit Hilfe der stroboskopischen Methode identifiziert werden. Die Verschiebung zwischen Modulation und erzwungener Oszillation ändert sich ständig, wobei sie infolge der inkommensurablen Perioden praktisch sämtliche Werte annimmt. Dies führt in der stroboskopischen Darstellung zu geschlossenen Kurven, die wiederholt durchlaufen werden.

Einige Beispiele quasiperiodischer Oszillationen sind in den Abb. 9.29 - 9.32 dargestellt, die zugehörigen stroboskopischen Plots finden sich in Abb. 9.33, die Bedingungen sowie die Lage in Bezug auf die Entrainment-Bereiche in Tab. 9.2.

Tabelle 9.2 Quasiperiodische Oszillationen

zwischen	Bed.	ν_{mod} [mHz]	A_{mod} [%]	Zeitreihe	Stroboskop. Darst.	τ [s]
1:1 u. 2:3	A	116	1.2	Abb. 9.29	9.33a	0.8
5:3 u. 3:2	B	112	0.5	9.30	9.33b	1.8
5:2 u. 2:1	B	90	0.6	9.31	9.33c	9
3:1 u. 5:2	C	58	1.2	9.32	9.33d	1.5

Bedingungen

	P_{O_2}	P_{CO}	T [K]	ν_0 [mHz]
A	3	1.6	525	90
B	4	2	530	192
C	4	2.1	530	165
	[10^{-5} Torr]			

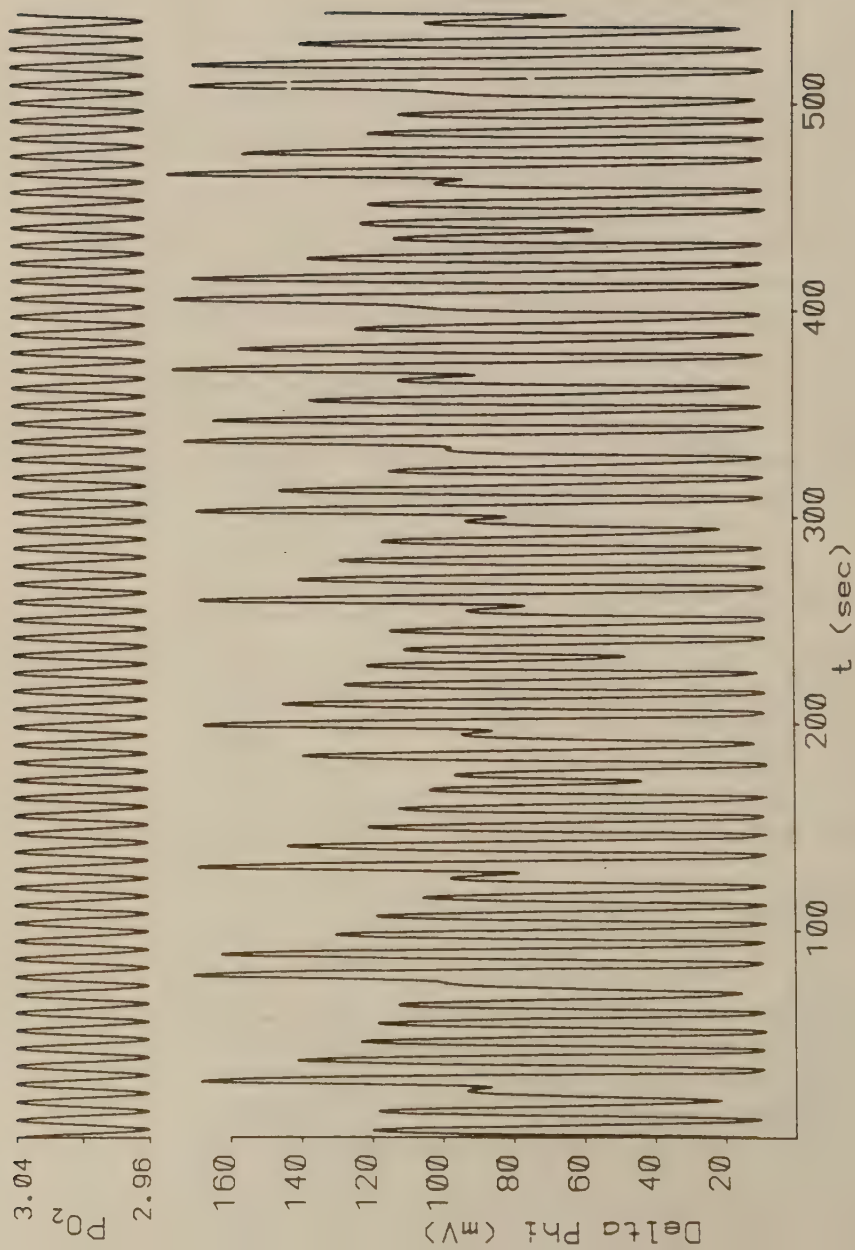


Abb. 9.29 Siehe Tab. 9.2

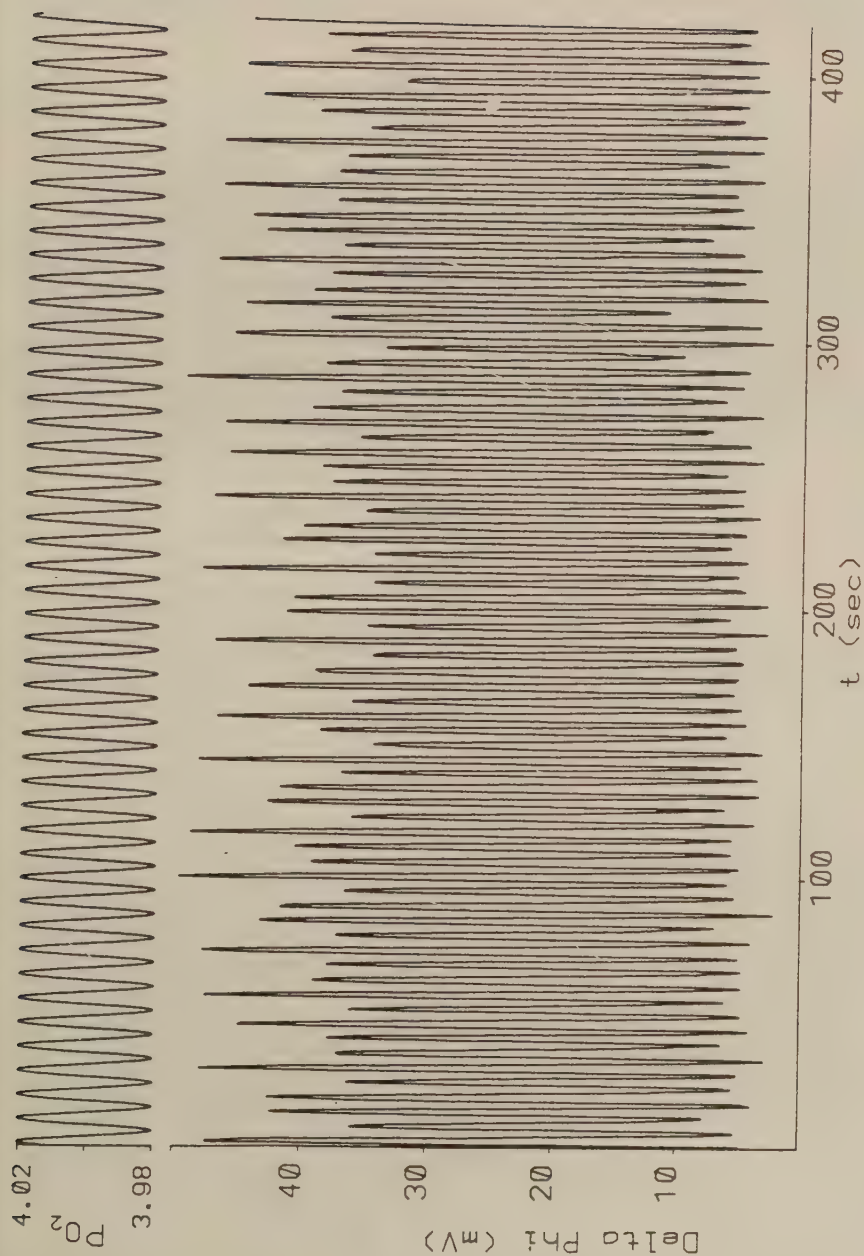


Abb. 9.30 Siehe Tab. 9.2

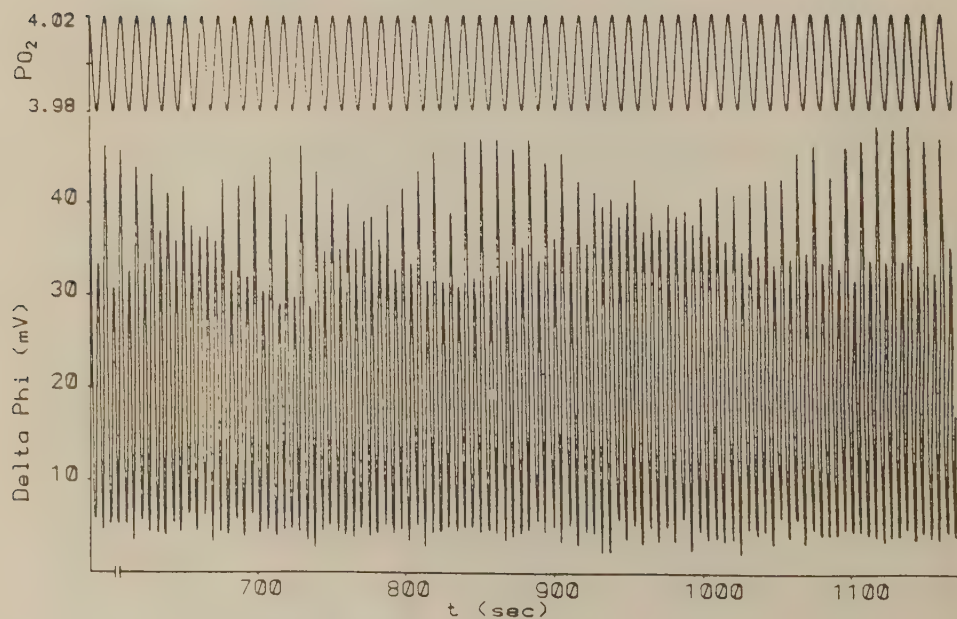
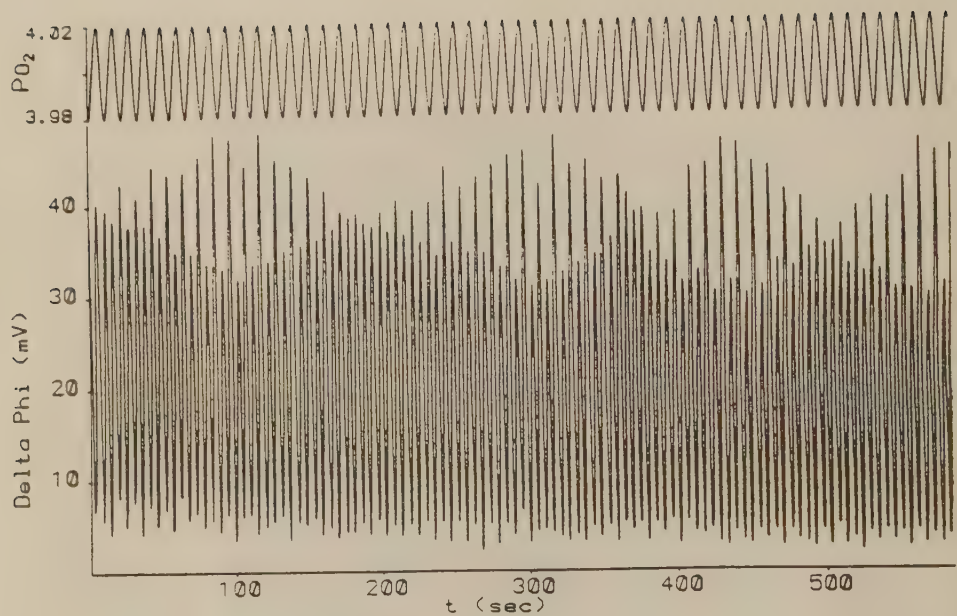


Abb. 9.31 Siehe Tab. 9.2

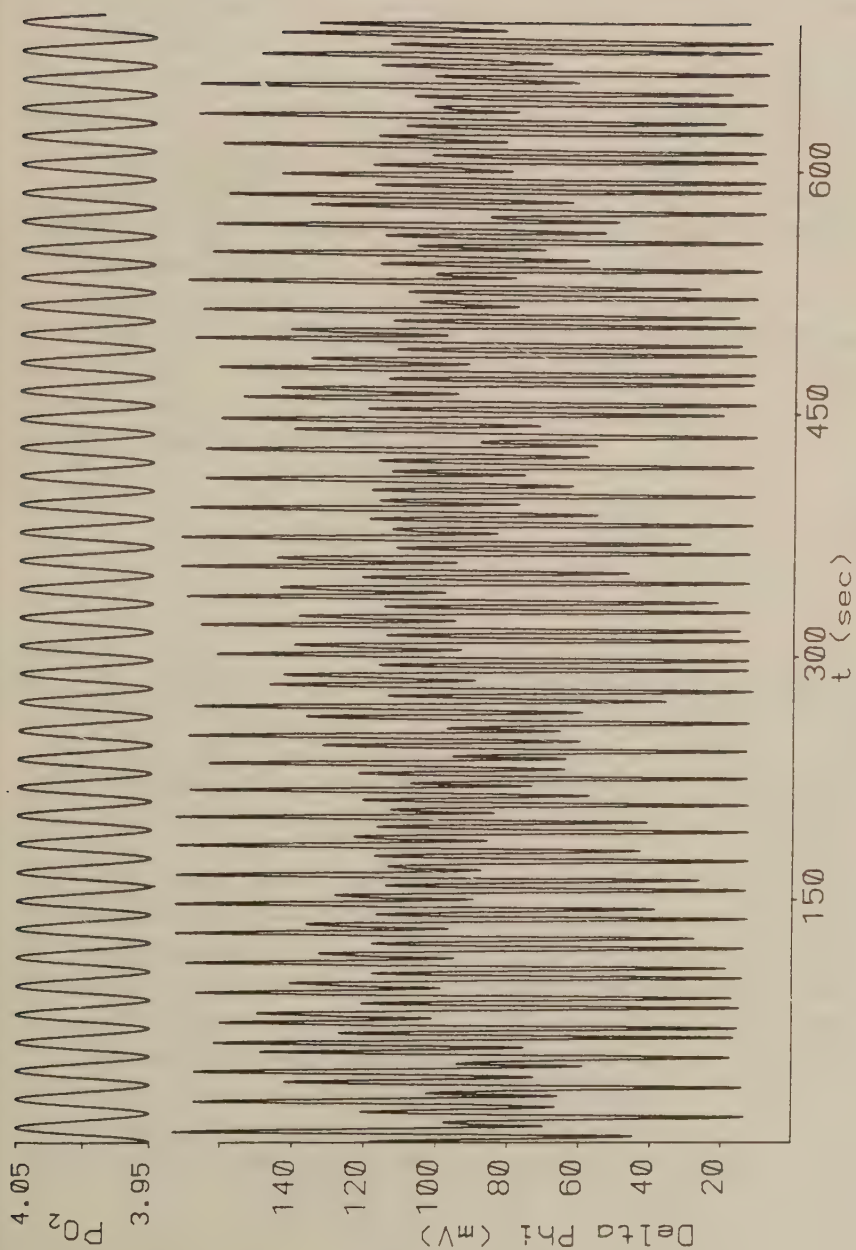


Abb. 9.32 Siehe Tab. 9.2

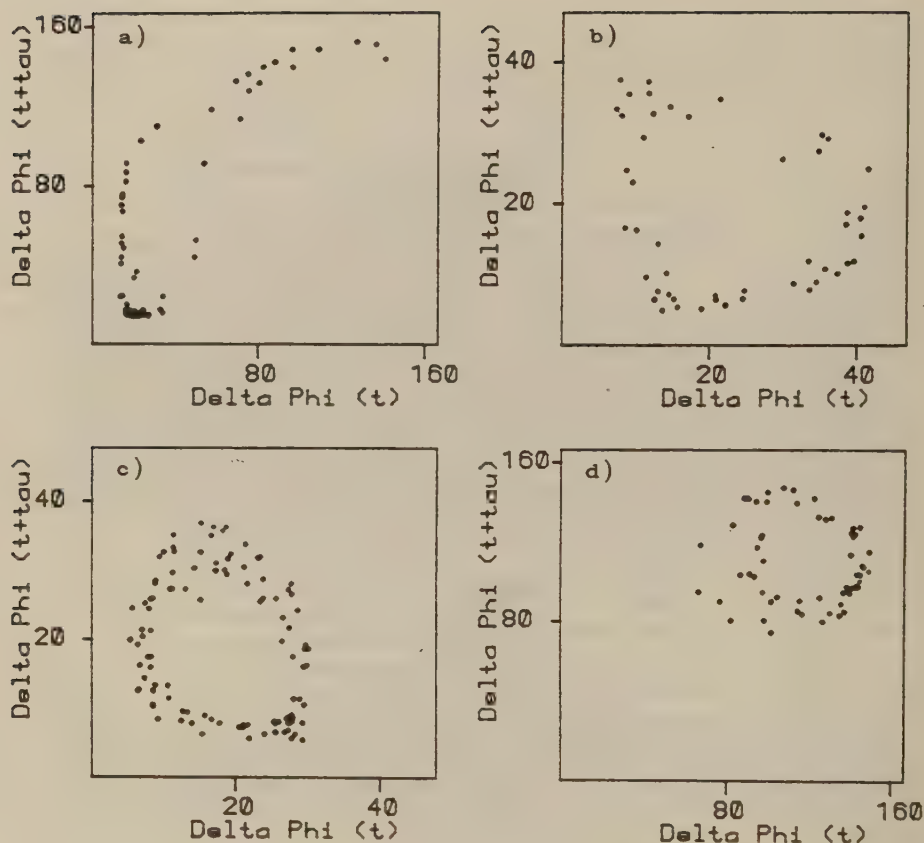


Abb. 9.33 Stroboskopische Darstellung quasiperiodischer Oszillationen (siehe Tab. 9.2)

Wie aus Abb. 9.29 zu entnehmen ist, kommt quasiperiodisches Verhalten knapp oberhalb der harmonischen Bande dadurch zustande, daß die Modulation den erzwungenen Schwingungen immer etwas vorseilt. Die höchsten $\Delta\Phi$ -Maxima fallen etwa mit dem größten Sauerstoffdruck zusammen, die weiteren sind zeitlich immer stärker verschoben und fallen entsprechend kleiner aus. Schließlich erfolgt eine sehr kleine Schwingung (die zur Schulter degenerieren kann), auf die wieder ein großer

$\Delta\varphi$ -Ausschlag mit sehr kleiner Verschiebung zum p_{O_2} -Maximum folgt. Damit ist ein Umlauf in der stroboskopischen Darstellung beendet und der nächste beginnt, wobei die Zeitverschiebungen in jedem Zyklus etwas anders sind, so daß letztlich der Eindruck einer kontinuierlichen geschlossenen Kurve entsteht.

Das zwischen den superharmonischen Bereichen registrierte quasiperiodische Verhalten bestand teilweise aus "Mischungen" der benachbarten Entrainment-Ordnungen. So lassen sich in Abb. 9.30 häufig Muster aus 5 bzw. 3 Oszillationen erkennen, die etwa (aber nicht exakt) mit 3 bzw. 2 Perioden der Modulation zusammenfallen und Ähnlichkeit mit denjenigen innerhalb der Entrainment-Banden 5:3 (Abb. 9.11) bzw. 3:2 (Abb. 9.10) aufweisen. Eine ähnliche Messung zwischen 3:1- und 5:2-superharmonischem Verhalten ist in Abb. 9.34 dargestellt.

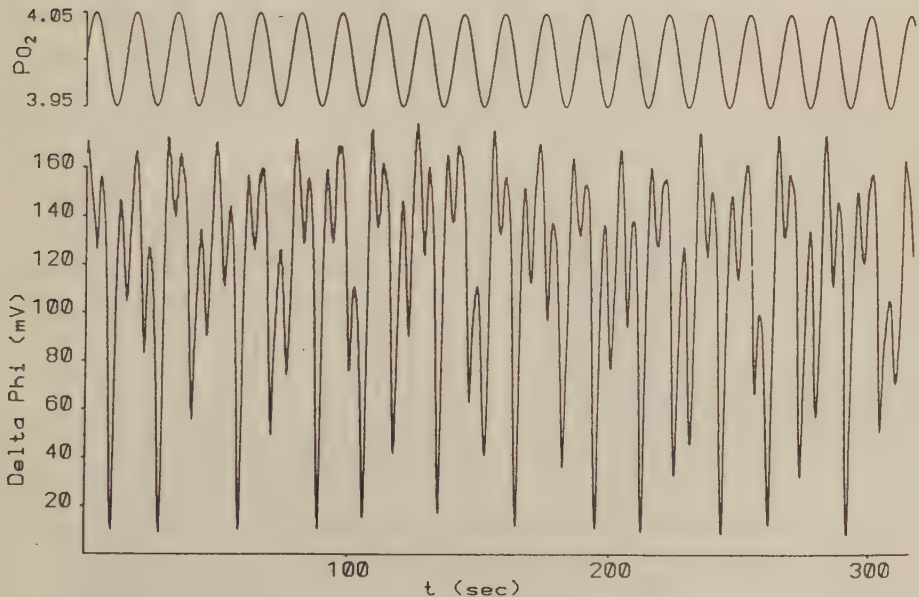


Abb. 9.34 Quasiperiodische Oszillationen zwischen 3:1- und 5:2-superharmonischem Entrainment (Bedingungen wie Tab. 9.2 C, $V_{\text{mod}} = 64$ mHz)

In der Nähe der Entrainment-Kanten ergaben sich Oszillationen, die über mehrere Modulationsperioden wie die entsprechenden synchronisierten Fälle mit allmählicher systematischer Änderung der Amplituden aussahen, wobei die sich aufbauende Verschiebung dadurch kompensiert wurde, daß im Vergleich zum Entrainment-Bereich ab und zu eine Oszillation fehlte (Abb. 9.32, V_{mod} etwas zu hoch für 3:1) oder eine zusätzliche eingeschoben war (Abb. 9.33 V_{mod} etwas zu niedrig für 2:1). Dies ist in Abb. 9.35 vergrößert dargestellt.

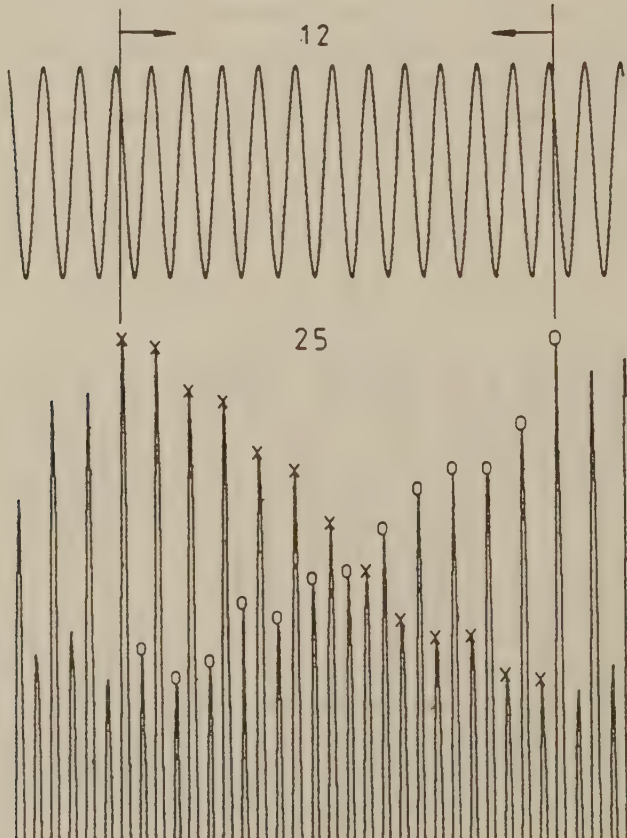


Abb. 9.35 Vergrößerter Ausschnitt quasiperiodischer Oszillationen an der niederfrequenten 2:1-Entrainment-Kante

Die erzwungene Schwingung besteht, wie das 2:1-superharmonische Verhalten, im wesentlichen aus zwei Peaks pro Modulationsperiode, wobei jeder zweite kleiner ist. Wegen der ständig abnehmenden zeitlichen Verschiebung wächst die Amplitude dieser Schwingungen an, während die dazwischenliegenden abnehmen, bis sich das Verhältnis gerade umkehrt. Als Nettoeffekt ergibt sich eine zusätzliche Oszillation im Vergleich zum 2:1-Verhältnis (in dem gezeigten Beispiel 25 zu 12). Der Ausschnitt entspricht gerade einem vollständigen Umlauf in der stroboskopischen Darstellung. Man bezeichnet diesen Zeitabschnitt als Beatperiode, den Reziprokwert als Beatfrequenz $/336/$. Letztere wurde am niederfrequenten Rand des 2:1-Bereiches genauer untersucht, da sie an dieser Stelle, wie oben dargelegt, durch einfaches Abzählen der Peaks bestimmt werden kann. Probleme ergaben sich dabei wegen der erforderlichen hohen Genauigkeit, mit der die natürliche Frequenz der Oszillationen bekannt sein muß. Diese wurde daher vor und nach jeder Modulationsmessung bestimmt und ziemlich groß gewählt ($370 - 390 \text{ MHz}$ bei $p_{O_2} = 6.1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{CO} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ und $T = 532 \text{ K}$), so daß viele Perioden in relativ kurzer Zeit aufgenommen werden konnten. Es zeigten sich einige Male erkennbare Verschiebungen der natürlichen Frequenz, Messungen mit über 1% Differenz zwischen Anfangs- und Endwert von ν_0 wurden verworfen. Trotzdem waren die erhaltenen Beatperioden nie ganz konstant. Durch Auszählen der Peaks wurde jeweils der mittlere Wert bestimmt. Abb. 9.36 zeigt die erhaltenen Beatfrequenzen in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz; zwei der Zeitserien sind in Abb. 9.37 und 9.38 dargestellt. Unter der Annahme, daß sich die Eigenfrequenz ν_0 bei Zuschalten der Modulation (ν_{mod}) nicht verschiebt, erhält man für die zu erwartende Beatfrequenz ν_b die Gerade:

$$\nu_b = \nu_0 - 2\nu_{\text{mod}} \quad \text{bzw.} \quad \nu_b/\nu_0 = 1 - 2\nu_{\text{mod}}/\nu_0$$

(Der Faktor 2 rührt daher, daß die Häufigkeit der Zusatzpeaks gezählt wird, die bereits bei einer Wanderung der Phasenverschiebung um 180° bezüglich der Modulation auftreten, da der erste und zweite Peak gewissermaßen die Plätze tauschen, Abb. 9.35.)

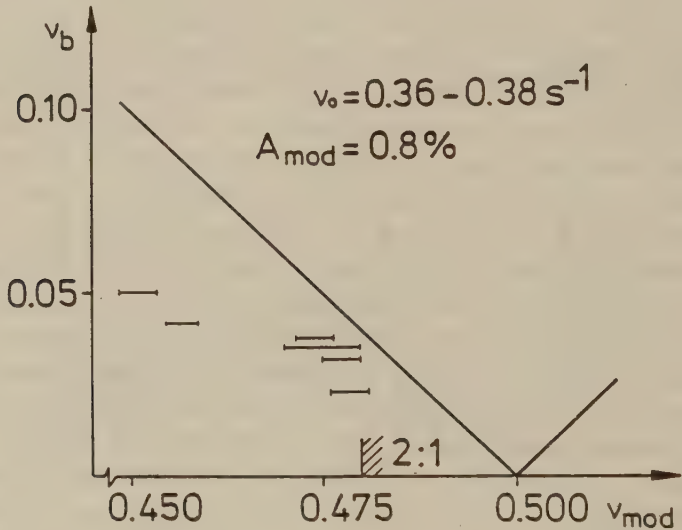


Abb. 9.36 Beatfrequenz in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz (beide normiert auf die Eigenfrequenz). Die ausgezogene Gerade stellt die Beatfrequenz ohne frequency pulling dar. Die 2:1-Entrainment-Kante ist angedeutet.

Die tatsächlichen Werte für v_b liegen durchweg unterhalb der genannten Geraden (Abb. 9.36). Man bezeichnet diesen Effekt, daß die Modulation die Oszillationsfrequenz auch außerhalb der Synchronisationsbereiche teilweise mitzieht, als "frequency pulling" /336/, im Gegensatz zum Entrainment, bei dem es zu exakter Übereinstimmung zwischen v_r und $\frac{k}{l}v_{mod}$ kommt.

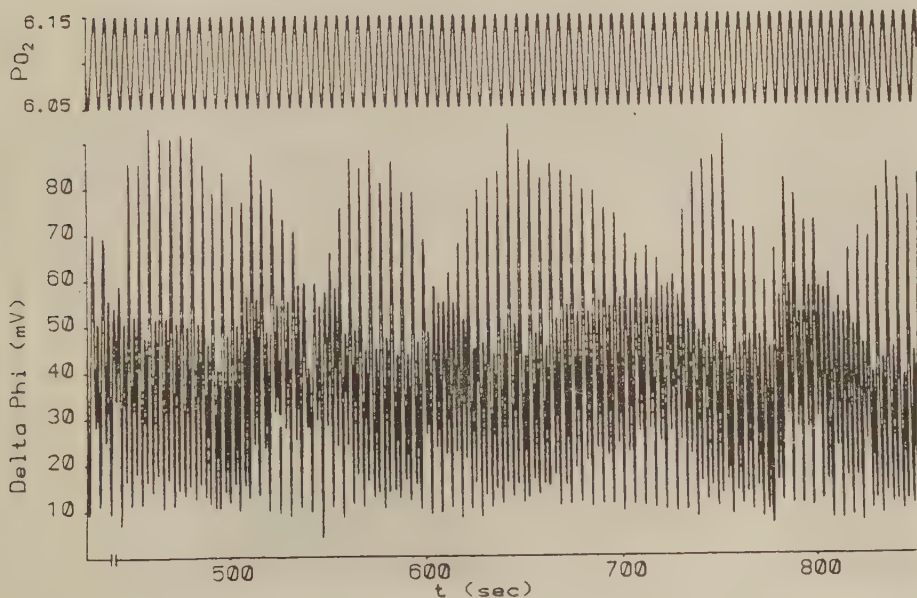
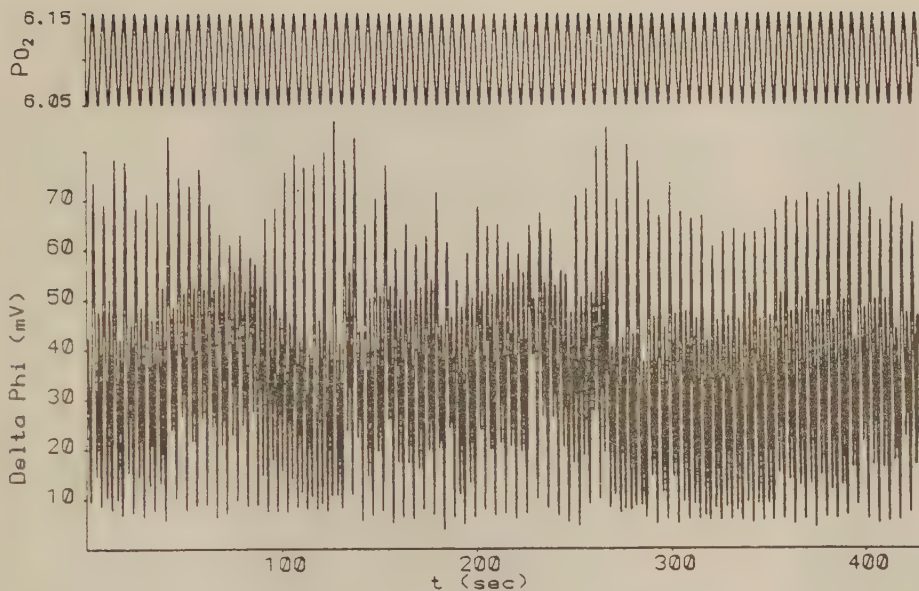


Abb. 9.37 Quasiperiodische Oszillationen bei $v_{\text{mod}}/v_0 = 0.481$ ($p_{O_2} = 6.1 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2.9 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 532$ K, $A_{\text{mod}} = 0.8\% p_{O_2}$)

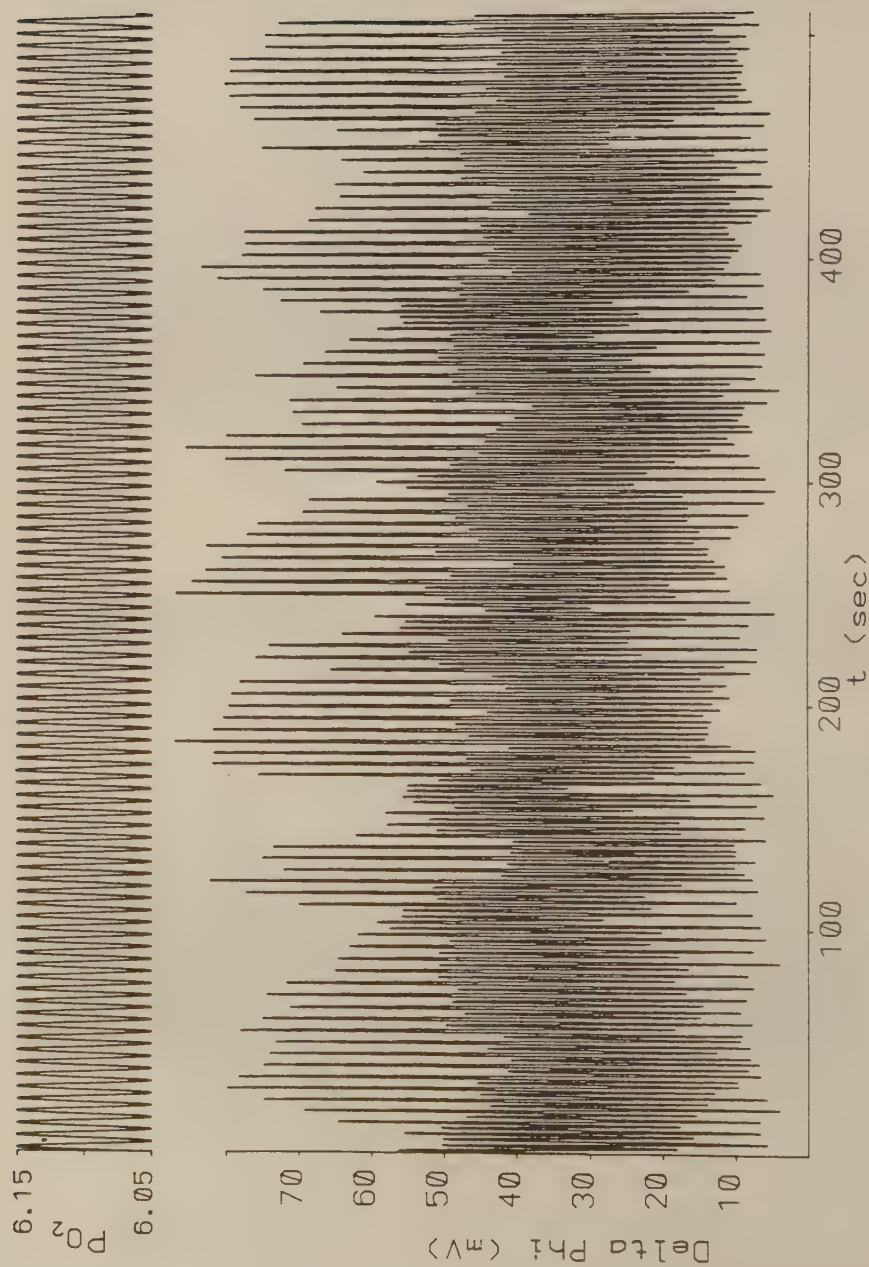


Abb. 9.38 Quasiperiodische Oszillationen bei $V_{\text{mod}}/V_0 = 0.476$ (Bedingungen wie Abb. 9.37)

Frequency pulling wurde kürzlich an der BZ-Reaktion in der Umgebung des harmonischen Entrainments ($V_b < |V_0 - V_{\text{mod}}|$) nachgewiesen /336/.

Bei noch kleinerer Modulationsfrequenz änderte sich die Art des quasiperiodischen Verhaltens (Abb. 9.39), wobei zwischendurch stark verbreiterte Peaks auftraten. Die Beatperioden waren nicht mehr mit den obigen vergleichbar.

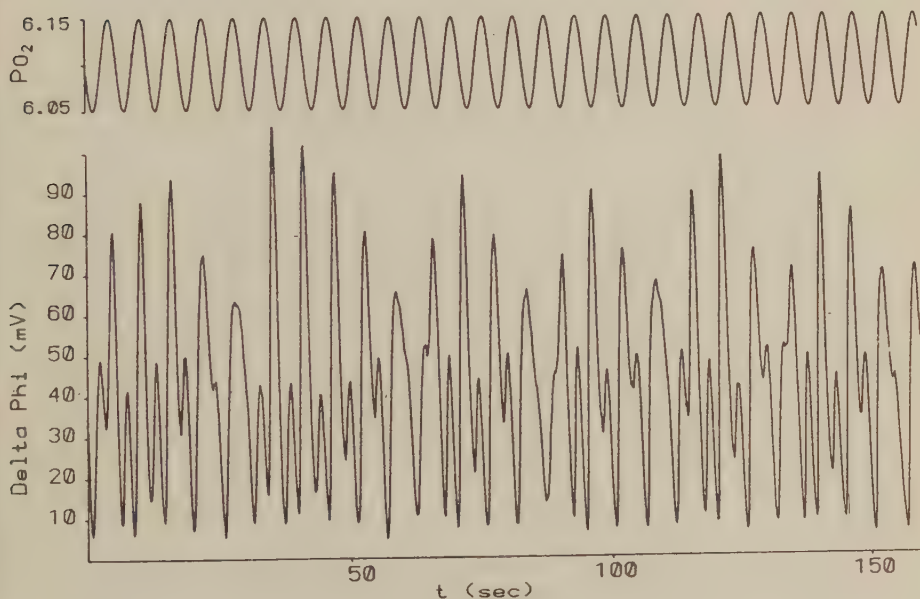


Abb. 9.39 Quasiperiodische Oszillationen bei $V_{\text{mod}}/V_0 = 0.442$ (Bedingungen wie Abb. 9.37)

9.5 Transientenverhalten und kritische Verlangsamung

Das Phänomen der kritischen Verlangsamung ("critical slowing down") ist aus (Gleichgewichts-) Phasenübergängen zweiter Ordnung bekannt und bezeichnet die Divergenz der für die Relaxations- und Transportvorgänge charakteristischen Zeiten in der Nähe des kritischen Punktes /355/, wobei auch chemische Reaktionen von der Verlangsamung betroffen sein können /356 - 358/. Bei Nichtgleichgewichtsphasenübergängen kann eine analoge Erscheinung auftreten /25/. Für die Einstellung synchronisierter Oszillationen wurde kritische Verlangsamung, d.h. immer ausgedehnteres Abklingen des Transientenverhaltens bei Annäherung an die Entrainment-Kante vor einigen Jahren vorhergesagt /325/ und kürzlich experimentell an Hand der Verbrennung von Acetaldehyd nachgewiesen /337/.

Beim vorliegenden System wurden die Untersuchungen durch die nicht gelöste exakte Konstanzhaltung der Eigenfrequenz erschwert. Hinzu kam, daß genügend genaue Messungen der Phasenverschiebung zwischen moduliertem Druck und Austrittsarbeit, die sich einem festen Wert nähern sollte, nicht gelangen. Daher wurde das Transientenverhalten (wie schon die quasiperiodischen Oszillationen) an der 2:1-Entrainment-Kante untersucht. Statt der zeitlichen Änderung der Phasenlage wurde in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz festgestellt, wieviele Perioden es dauerte, bis sich ein Muster aus einem großen und einem kleinen Peak ausbildete, das sich dann, abgesehen von zufälligen Schwankungen, nicht mehr änderte. Diese Festlegung war allerdings nicht immer exakt zu treffen, so daß neben der Eigenfrequenz (mit der wie im vorangegangenen Abschnitt verfahren wurde) auch die Abklingzeit des Transientenverhaltens mit einem beträchtlichen Fehler behaftet war.

Es wurden zwei Meßreihen durchgeführt. Beispiele der erhaltenen Zeitserien sind in Abb. 9.40 - 9.43 dargestellt, die zugehörigen Bedingungen finden sich in Tab. 9.3.

Tabelle 9.3 Transientenverhalten

Bed.	ν_0 [mHz]	ν_{mod}	A_{mod} [%]	N	Zeitserie
A	230	108	1.2	20	Abb. 9.40
	228	108	1.2	45	9.41
B	371	181	0.8	5	Abb. 9.42
	386	187	0.8	20	9.43

Bedingungen	P_{O_2}	P_{CO}	T K	ν_0 [mHz]
A	4.15	2.1	530	226 - 230
B	6.1	2.9	532	370 - 390
	[10^{-5} Torr]			

Die Länge des Transientenverhaltens ist als Anzahl der Modulationsperioden N angegeben. In unmittelbarer Nähe der Entrainment-Kante ähnelte das Transientenverhalten den quasiperiodischen Oszillationen, wobei die Störungen (Zusatzpeaks) mit zunehmender Zeitdauer seltener wurden und schließlich ganz ausblieben (Abb. 9.41). Unter fast gleichen Bedingungen wurden z.T. recht deutliche Unterschiede festgestellt (vgl. Abb. 9.40 und 9.41), die vermutlich nicht so sehr auf die geringen Frequenzunterschiede, sondern eher auf verschiedene Phasenlage beim Einschalten der Modulation zurückgehen /337/.

Die Ergebnisse beider Meßreihen sind in Abb. 9.44 zusammengefaßt, die mit "q" bezeichneten Punkte stellen quasiperiodisches Verhalten unter den jeweiligen Bedingungen dar. Trotz aller Unsicherheiten ist ein deutliches Längerwerden der Transienten bei Annäherung an die Entrainment-Kante (gestrichelte Linien) zu konstatieren. Eine quantitative Auswertung (Art des Kurvenverlaufs) ist jedoch mit den vorliegenden Daten nicht möglich.

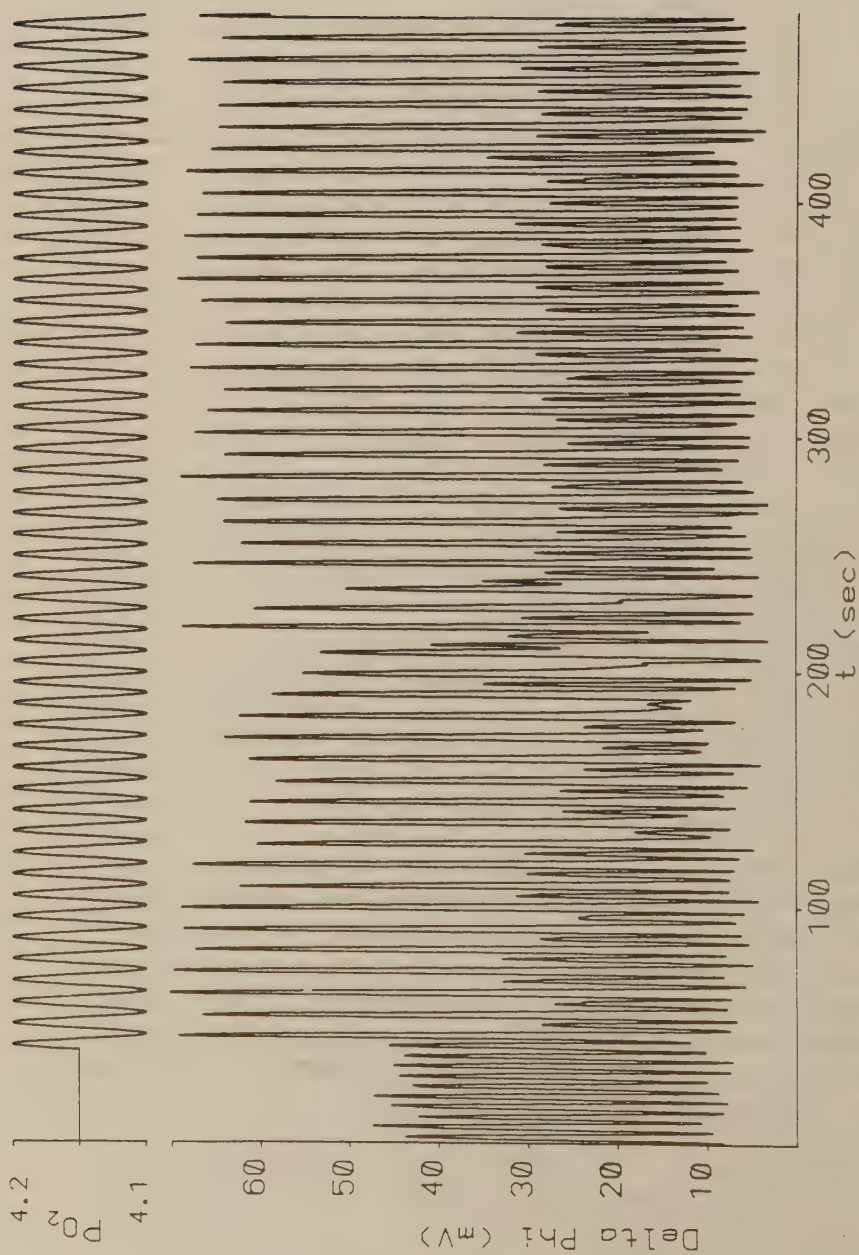


Abb. 9.40 Siehe Tab. 9.3

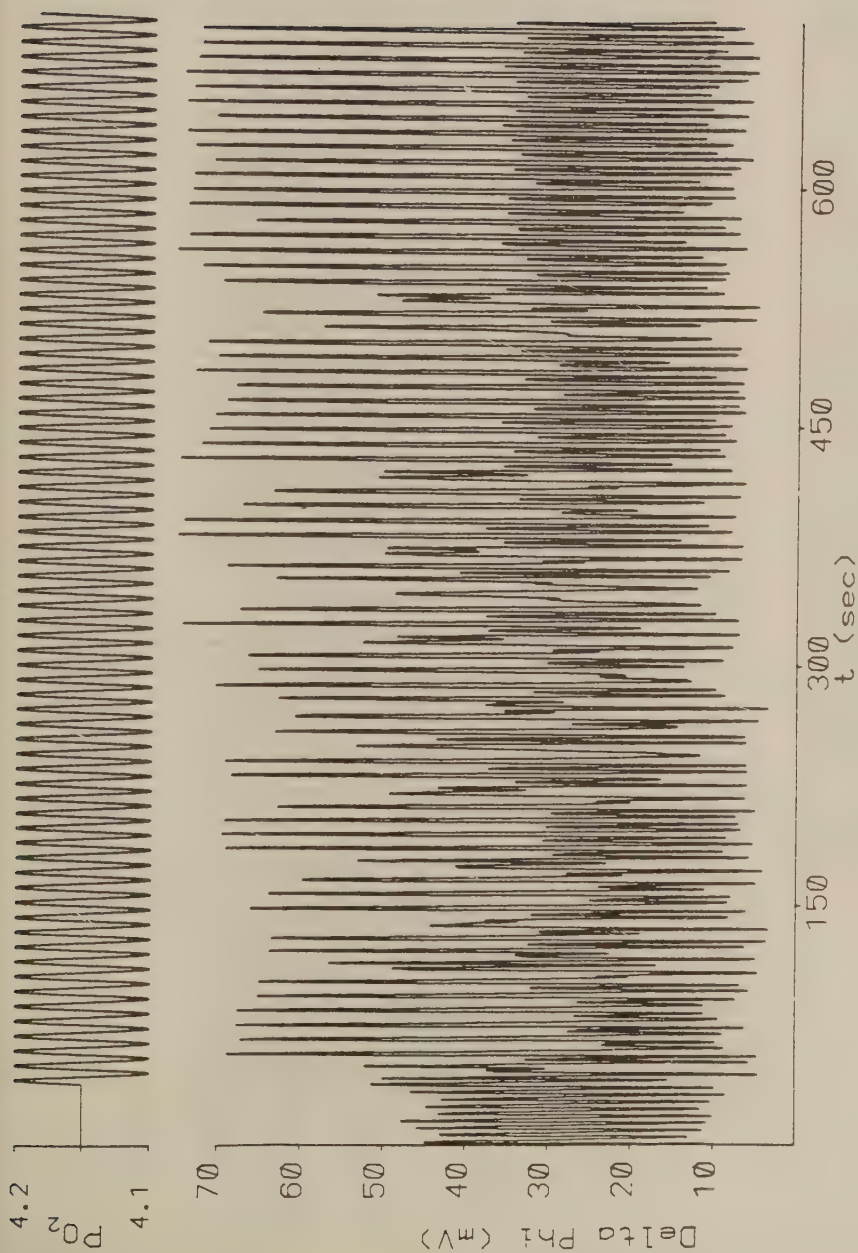


Abb. 9.41 Siehe Tab. 9.3

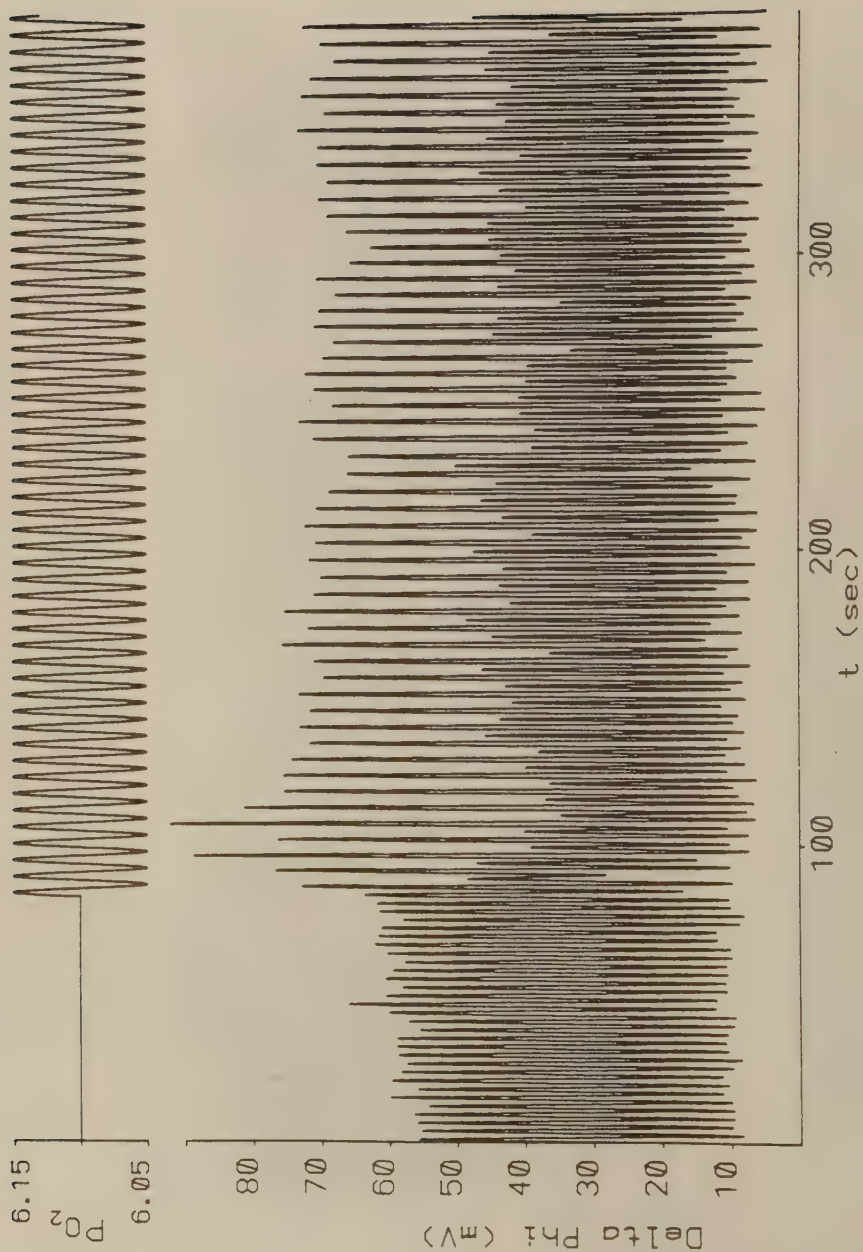


Abb. 9.42 Siehe Tab. 9.3

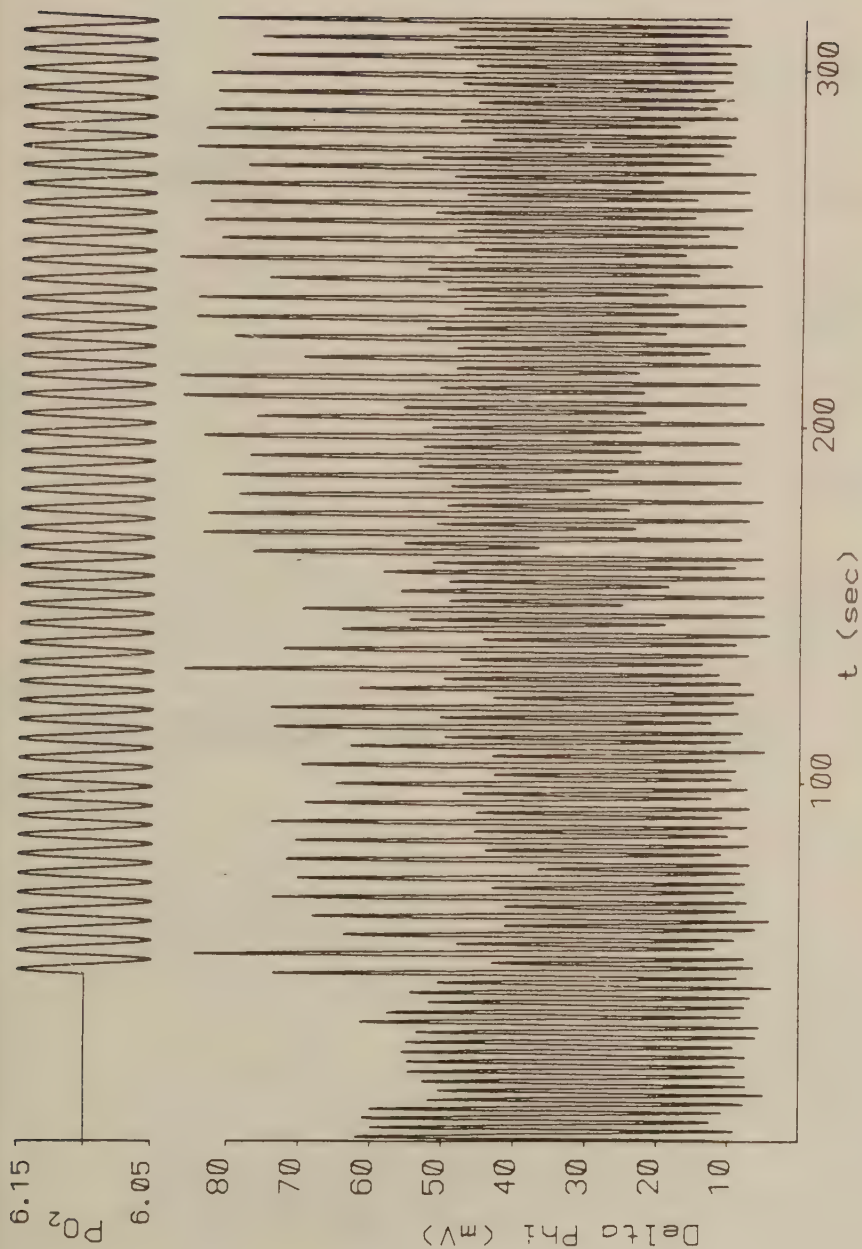


Abb. 9.43 Siehe Tab. 9.3

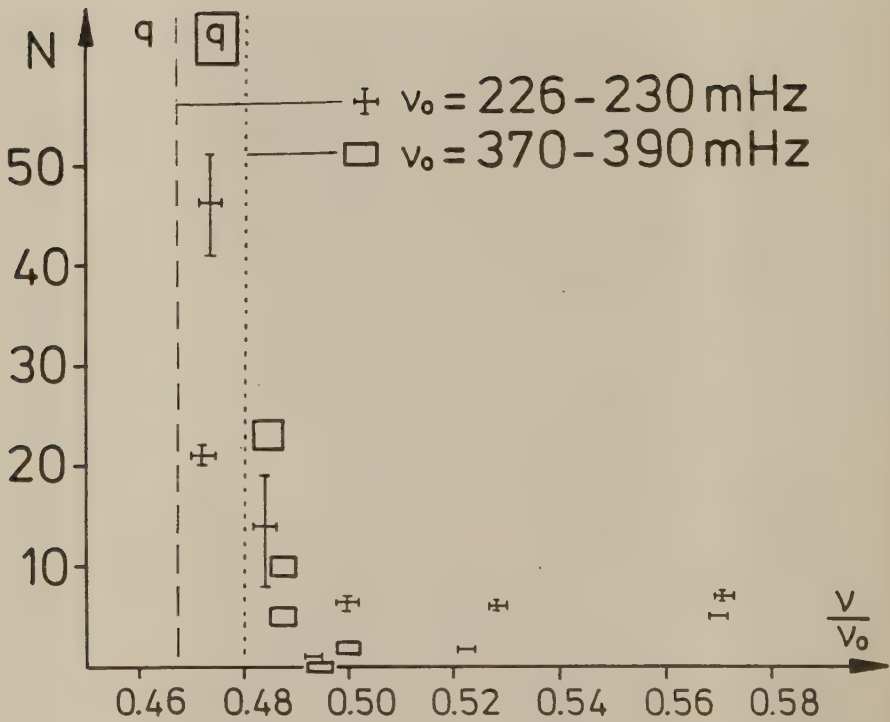


Abb. 9.44 Abklingzeit des Transientenverhaltens (in Modulationsperioden) als Funktion von v_{mod} . Die Entrainment-Kanten sind durch gestrichelte Linien angedeutet (vgl. Tab. 9.3).

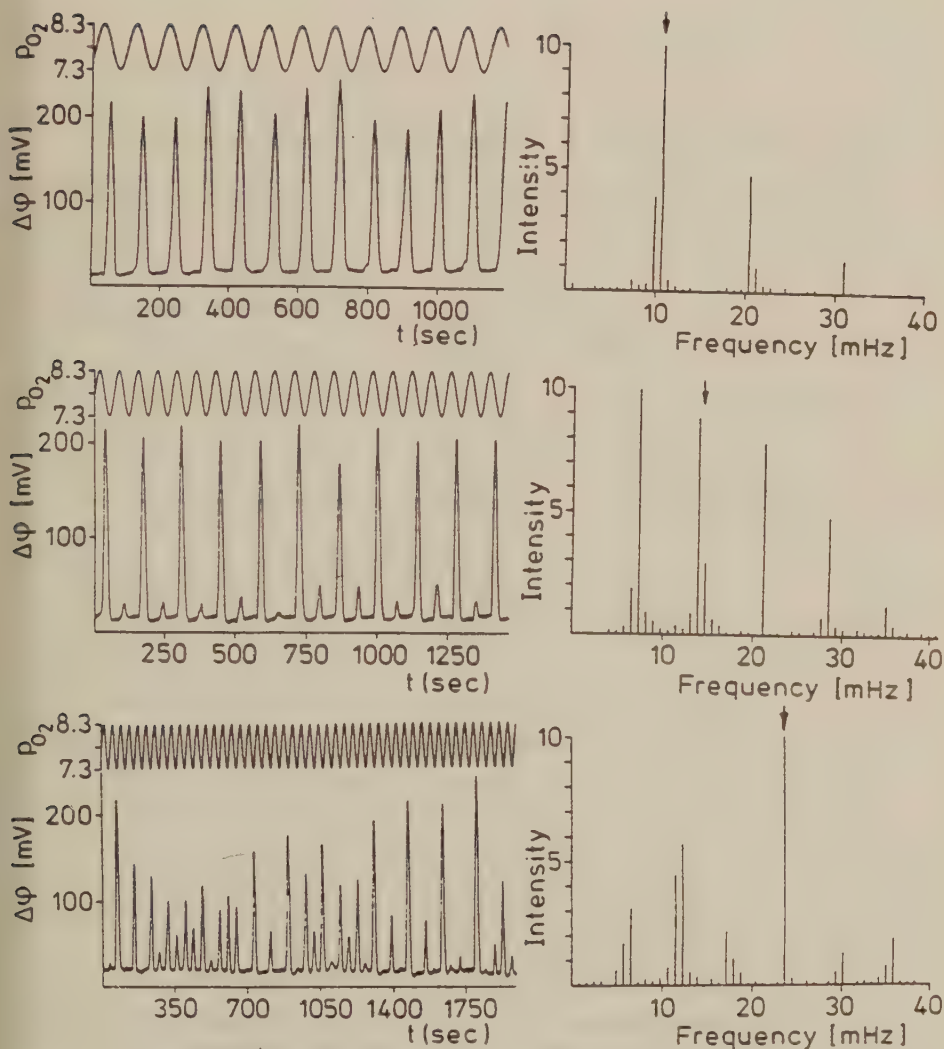


Abb. 9.45 Zeitserien und Frequenzspektren erzwungener Oszillationen auf Pt(100) bei $p_{O_2} = 7.8 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 5 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 520$ K /178/

- a) harmonisches Entrainment
- b) periodenverdoppeltes harmonisches Entrainment
- c) unregelmäßiges Verhalten

9.6 Untersuchungen an Pt(100)

Periodische Störungen wurden auch bei der oszillatorischen CO-Oxidation auf Pt(100) appliziert. Es mußte hierbei von aperiodischem autonomen Verhalten ausgegangen werden, da es nicht gelungen war, periodische Oszillationen gezielt einzustellen /166/. Amplituden zwischen 5 und 10% p_{O_2} waren erforderlich, um deutliche Effekte zu erzielen. Es werden im folgenden nur einige für die spätere Diskussion wesentliche Resultate aus /166, 178/ zusammengefaßt. Detaillierte Beschreibungen finden sich dort.

Mit Pt(100) konnten keine sub- oder superharmonischen Bereiche identifiziert werden, ebensowenig gelang der Nachweis quasiperiodischer Oszillationen. In einem geeigneten Frequenzbereich wurde jedoch harmonisches Entrainment beobachtet /178/. Bei weiterer Erhöhung der Erregerfrequenz kam es zu einem Zustand mit fester Phasenbeziehung und jeweils einem großen und einem kleinen Peak (1:1p2). Dieses Verhalten schlug bei noch größerem v_{mod} in aperiodisches um, das jedoch nur in Bezug auf die Amplituden, nicht auf die Phasenbeziehung unregelmäßig war (Abb. 9.45). Dies ist aus den zugehörigen stroboskopischen Darstellungen ersichtlich (Abb. 9.46). Es ergeben sich zunächst ein bzw. zwei Bereiche, für die Zeitserie in Abb. 9.45 c erhält man eine kontinuierliche Verteilung für $\Delta\varphi(t)$ (entsprechend der Variation der Amplitude) während $\Delta\varphi(t + \tau)$ praktisch fest bleibt. Unregelmäßige autonome Oszillationen waren mit räumlichen Inhomogenitäten verbunden, wobei sich Reaktionsfronten in unterschiedlichen Zeitintervallen und an verschiedenen Stellen der Oberfläche bildeten (Abb. 9.47). In Gegensatz dazu erfolgte unter dem Einfluß periodischer Störungen die Abreaktion von CO in regelmäßigen, sich rasch ausbreitenden Wellen, während im übrigen Verlauf der Oszillationen die räumlichen Inhomogenitäten weitgehend unterdrückt waren (Abb. 9.48). Als Folge ergab sich im integrierten Verhalten ($\Delta\varphi$) ein (cum grano salis) periodischer Verlauf.

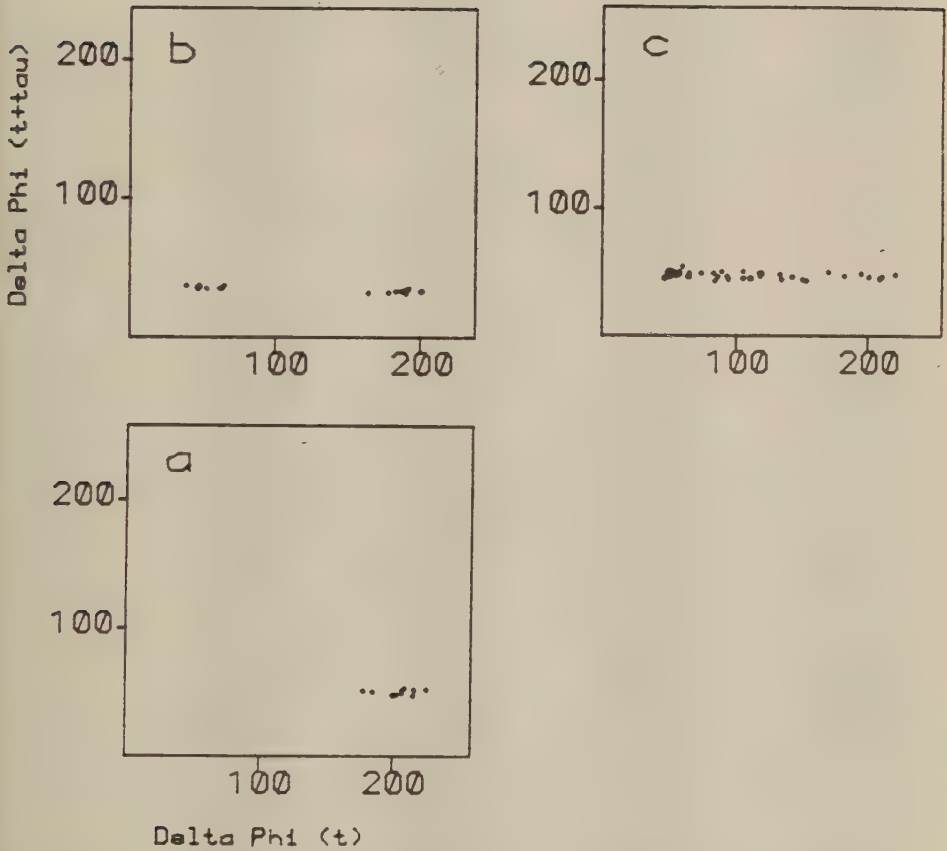


Abb. 9.46 Stroboskopische Plots der Daten aus Abb. 9.45
 $\Delta\Phi(t)$ kommt in der gewählten Darstellung auf den
 Maxima zu liegen, τ entspricht jeweils einer hal-
 ben Modulationsperiode.

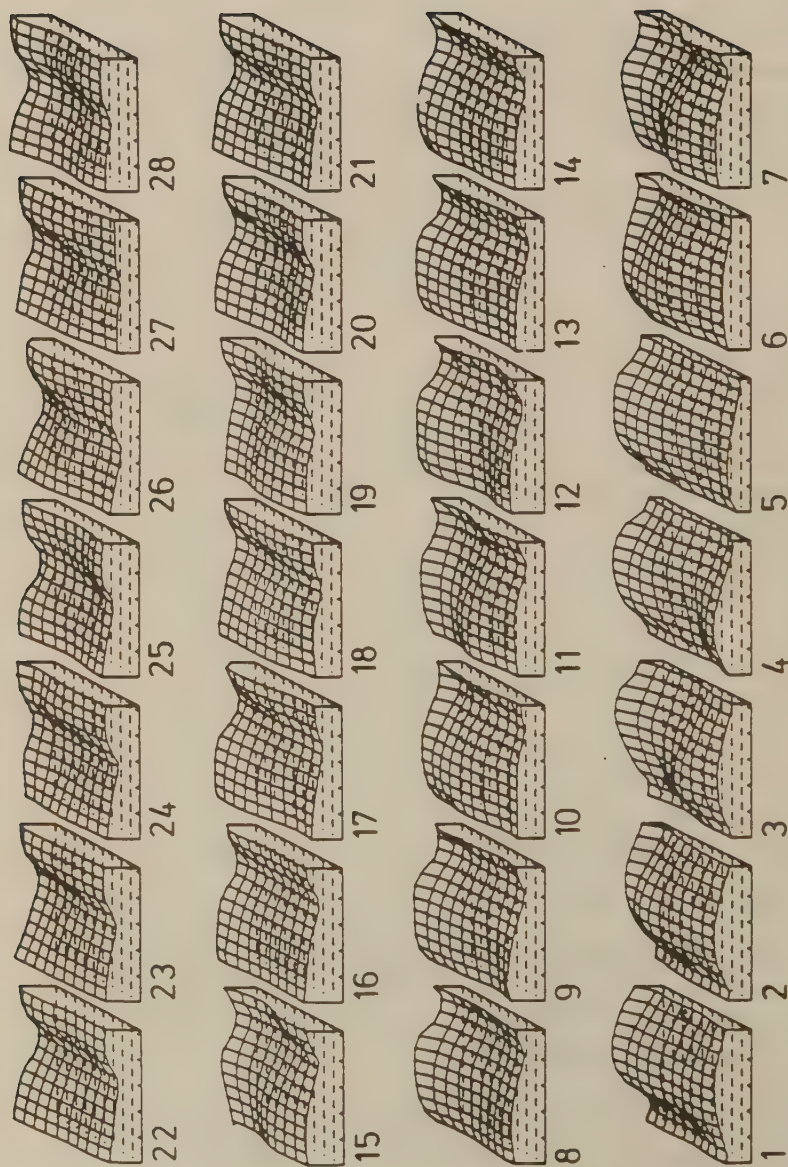


Abb. 9.47 Scanning-LEED-Aufnahme der $c(2 \times 2)$ -Intensität einer $\text{Pt}(100)$ -Oberfläche während autonomer Oszillationen bei $p_{\text{O}_2} = 2.9 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{\text{CO}} = 2 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 514 \text{ K}$ / 178/
Ein Rahmen entspricht 10 sec.

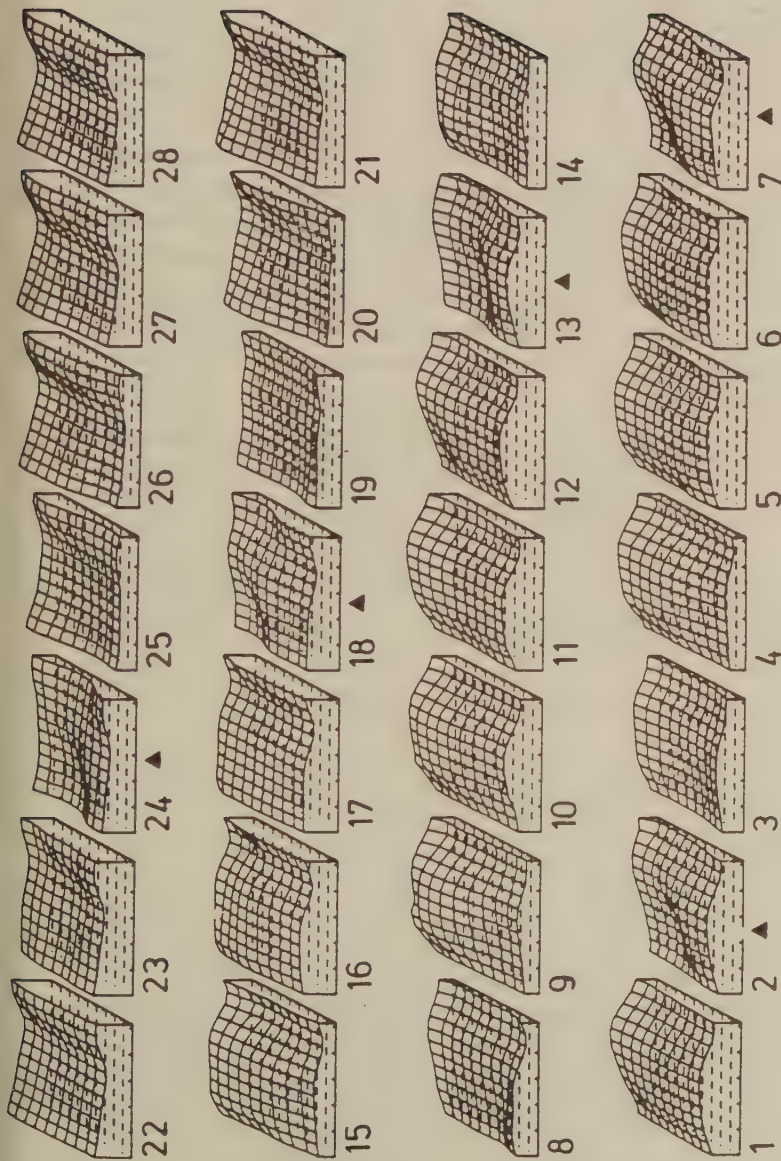


Abb. 9.48 Scanning-LEED-Aufnahme wie in Abb. 9.47, p_{O_2} -Modulation mit 18.2 mHz und 8% Amplitude. Dreiecke markieren p_{O_2} -Maxima.

9.7 Zusammenfassung

Systematische Untersuchungen des Effektes kleiner periodischer Störungen auf die CO-Oxidation auf Pt(110) wurden an Hand einfach-periodischer autonomer Oszillationen bei hoher Temperatur durchgeführt. Dabei konnten die Vorhersagen, die für das Verhalten von gestörten Grenzzyklen getroffen wurden, weitgehend bestätigt werden. Im einzelnen wurden, neben harmonischem Entrainment, mehrere Bänder sub- und superharmonischen Verhaltens identifiziert, die sich mit zunehmender Modulationsamplitude verbreiteten. Dazwischen erhielt man quasiperiodische Oszillationen mit frequency pulling. Die Einstellung synchronisierter Zustände dauerte bei Annäherung an die Entrainment-Kante länger, was die erwartete kritische Verlangsamung qualitativ bestätigt.

Im Gegensatz hierzu wurde an Pt(100) lediglich harmonisches Entrainment beobachtet, das sich zu hohen Frequenzen in charakteristischer Weise auflöste, jedoch nicht in quasiperiodisches Verhalten überging. Der nahezu periodische synchronisierte Zustand wies deutlich verringerte räumliche Inhomogenität auf.

10. Interpretation und Vergleich der Platinflächen

"Les philosophes qui font des systèmes sur la secrète construction de l'univers, sont comme nos voyageurs qui vont à Constantinople, et qui parlent du Sérail: Ils n'en ont vu que les dehors, et ils prétendent savoir ce que fait le sultan avec ses favorites."

(Voltaire, Pensées Philosophiques)

Phänomene der raumzeitlichen Selbstorganisation bei der Oxidation von CO an niedrig indizierten Platineinkristallflächen sind offenbar eng mit Strukturänderungen der Oberfläche verknüpft. Während Pt(111) nicht rekonstruiert und auch keine Oszillationen vorweist, konnte bei Pt(110) die Beteiligung des Phasenübergangs, ähnlich der früher untersuchten (100)-Fläche, nachgewiesen werden (Tab. 10.1). Kürzlich wurden auch mit Pt(210) Oszillationen erhalten /359/. Diese sind aber noch nicht näher untersucht, auch die Struktur der Oberfläche ist ungeklärt, so daß in der folgenden vergleichenden Diskussion diese Fläche nicht angesprochen wird.

Tabelle 10.1 CO-Oxidation an Platin-Einkristalloberflächen

	Rekonstruktion	Hysterese	Oszillationen	Literatur
Pt(111)	-	ccw	-	/137, 138/
Pt(100)	5x20 ("hex")	cw	ja	/139 - 144, 166, 167/
Pt(110)	1x2("missing row")	cw/ccw	ja	/263, diese Arbeit/
Pt(210)	?	?	ja	/359/

Für den Mechanismus der Oszillationen auf Pt(100) ist entscheidend, daß die Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff auf der hex-Phase vernachlässigbar klein ist. Dadurch kann nach autokatalytischer Abreaktion der CO-c(2x2)-Struktur

und erfolgter Rekonstruktion die CO-Bedeckung ungestört wieder aufgebaut werden, worauf (vermutlich ausgelöst durch strukturelle Defekte) erneut die Reaktion einsetzt (Abb. 10.1).

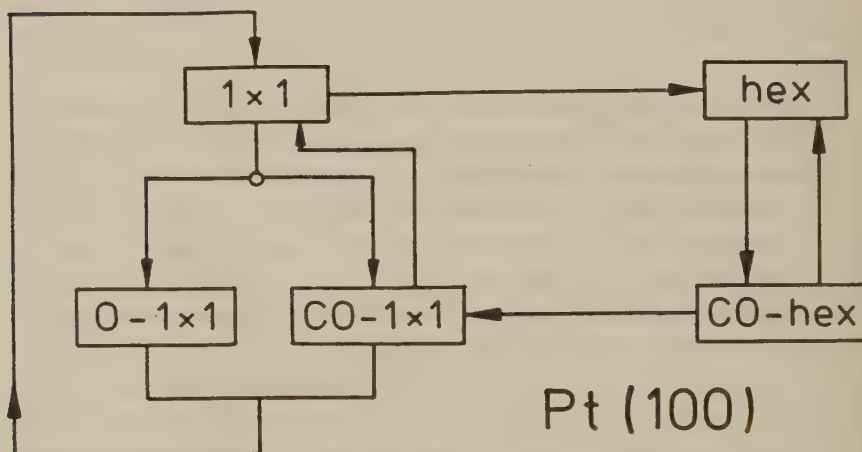


Abb. 10.1 Reaktionsschema der oszillatorischen CO-Oxidation auf Pt(100) unter Vernachlässigung der Sauerstoffadsorption auf der rekonstruierten hex-Phase

Im Falle von Pt(110) kann der O_2 -Haftkoeffizient auf der rekonstruierten Fläche keineswegs vernachlässigt werden, so daß ein weiterer Zustand eingeführt werden muß (Abb. 10.2). Trotzdem könnten die Oszillationen nach einem analogen Mechanismus wie bei der (100)-Fläche ablaufen, wenn die 1×2 -Phase langsamer Sauerstoff aufnimmt als die Oberfläche nach Aufhebung der Rekonstruktion. Die experimentellen Daten hierfür sind weniger überzeugend als bei Pt(100), da der direkte Vergleich der beiden Phasen zwar einen Unterschied erbringt, aber wegen der leichten Umwandlung der metastabilen 1×1 nur bei niedrigen Tempera-

turen möglich ist. Bei hoher Temperatur wird jedoch auch auf der 1×2 die gleiche (höhere) Sättigungsbedeckung wie auf der 1×1 -Phase erreicht. Immerhin erscheint ein Unterschied in der Adsorptionsgeschwindigkeit für Sauerstoff auch dann noch plausibel, zum einen auf Grund der Form der Hysteresen, zum anderen als Folge der mit LEED beobachteten Aufräuhung der Oberfläche. Dabei entstehende zusätzliche Stufen können für bevorzugte Adsorption von Sauerstoff verantwortlich sein /245/. Eine endgültige Klärung des Mechanismus würde daher vermutlich eine genaue Untersuchung der Art der Strukturumwandlung (insbesondere der Natur der entstehenden 1×1) erfordern, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt wurde.

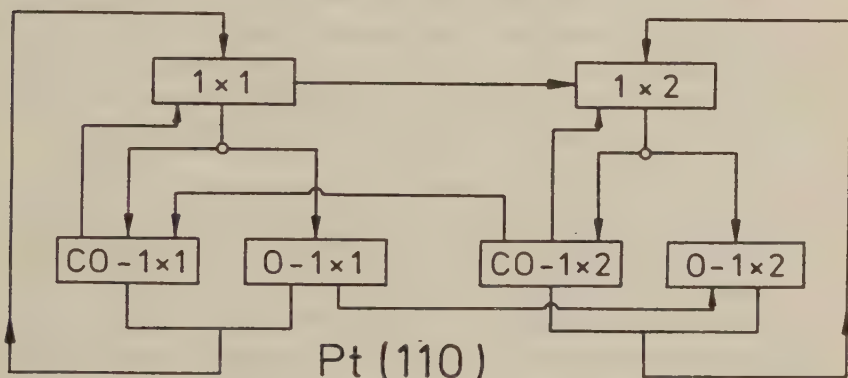


Abb. 10.2 Reaktionsschema der oszillatorischen CO-Oxidation auf Pt(110); gegenüber Abb. 10.1 muß eine weitere Variable (O-1x2) berücksichtigt werden.

Obwohl die Oszillationsbedingungen bei Pt(100) und (110) ähnlich sind, weisen sie doch charakteristische Unterschiede auf, sowohl was die Variationsmöglichkeit des dritten Parameters bei Konstanthaltung der beiden anderen angeht, als auch in Bezug auf ihre Lage relativ zu den jeweiligen CO-Isosteren. Fielen bei Pt(100) die

Oszillationen bei konstantem p_{O_2} mit den (p_{CO} , T)-Bedingungen zur Aufhebung der Rekonstruktion in Abwesenheit von Sauerstoff zusammen, so koinzidierte die entsprechende Kurve im Falle der (110)-Fläche mit der oberen Temperaturgrenze der Oszillationen, während die Oszillationsbedingungen zu deutlich höheren CO-Drücken verschoben waren. Der Unterschied läßt sich auf Grund der bei Pt(100) praktisch vernachlässigbaren, bei Pt(110) relativ hohen Haftwahrscheinlichkeit ebenso verstehen wie die stark abweichende Breite der Existenzbereiche.

Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Flächen liegt in der Phänomenologie der Oszillationen.

Bei Pt(100) herrschte unregelmäßiges, schlecht reproduzierbares Verhalten vor. Regelmäßige Oszillationen wurden gelegentlich erhalten, waren aber nie über längere Zeit stabil. Dagegen konnte mit Pt(110) periodisches wie aperiodisches Verhalten im Rahmen der Einstellgenauigkeit der Parameter reproduziert werden.

Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich bei Pt(100) spontan zeitlich veränderliche räumliche Inhomogenitäten (chemische Wellen) ausbilden, zum einen infolge der Art des stattfindenden Phasenübergangs, bei dem die Keimbildung geschwindigkeitsbestimmend ist, zum anderen, weil die geringen Partialdruckänderungen (1%) wegen der großen Breite des Oszillationsbereiches nicht für eine zusätzliche, über die gesamte Oberfläche gleiche Rückkopplung genügen. (Extern erzeugte Druckmodulationen zeitigen erst ab Amplituden von einigen Prozent einen merklichen Effekt.) Periodische Oszillationen sind mit der Ausbreitung von Reaktionsfronten verbunden, die wiederholt von derselben Stelle auf der Oberfläche ausgehen. Derartige Wellen sollten zwar mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder dort starten, wo der Oberfläche die längste Zeit zur Erholung zur Verfügung gestanden hat (d.h. am selben Ort wie vorher), jedoch kann infolge statistischer Fluktuationen

die Reaktion auch an anderen Stellen und nach abweichenden Zeitintervallen getriggert werden, was in der integrierenden Messung der Austrittsarbeit zu aperiodischem Verhalten führt.

Im Gegensatz dazu reagieren die Oszillationen auf Pt(110) innerhalb ihres engen Existenzbereiches sehr empfindlich auf kleine Druckänderungen (ca. 0.4%, im harmonischen Entrainment noch darunter, im Vergleich zu knapp 1% p_{CO} -Änderung infolge Oszillation der Umsatzrate). Inhomogenitäten konnten nicht nachgewiesen werden. Es wird daher angenommen, daß die Fläche nach Einstellung von Oszillationsbedingungen räumlicher Selbstorganisation mit kontinuierlichem Anwachsen der Amplituden unterliegt, bis die gesamte Oberfläche in Phase schwingt. Periodische Oszillationen werden demnach durch eine Rückkopplung über die Gasphase stabilisiert und hängen nicht wie bei Pt(100) von der offensichtlich ziemlich zerbrechlichen Reaktions-Diffusions-Kopplung in der Adsorbatschicht ab.

Infolgedessen überrascht es nicht, daß mit Pt(100) keine definierten Übergänge zwischen periodischen und aperiodischen Oszillationen durch Änderung der Betriebsparameter erhalten wurden. Das Zustandekommen zeitlicher Ordnung dürfte stark von Fluktuationen beeinflußt werden und sollte auch von Defekten (Stufen u.ä.) abhängen, die die Ausbreitung der Reaktionsfronten verändern, aber experimentell schwer zu kontrollieren sind. Rauschen ist naturgemäß auch den Oszillationen bei Pt(110) überlagert, doch erweisen sich (ohne periodische Störung) Muster aus bis zu vier Peaks als über längere Zeit stabil, wie aus den Autokorrelationen deutlich wird. Dies spricht für deterministisches Verhalten, bei dem zufällige Fluktuationen nur unwesentlich auf das makroskopische Niveau durchschlagen. Eine genaue Analyse des Übergangs zu unregelmäßigem Verhalten und eine quantitative Charakterisierung der aperiodischen Zeitserien, die zum eindeutigen Nachweis von deterministischem Chaos führen könnten, wurden noch nicht durchgeführt, sind aber für die Zukunft geplant.

Auch das völlig abweichende Verhalten der beiden Flächen gegenüber periodischen Störungen erklärt sich aus der unterschiedlichen räumlichen Selbstorganisation. Bei $P_1(100)$ löst in allgemeinen jedes Maximum des Sauerstoffdrucks eine Reaktionsfront aus, die sich rasch ausbreitet, worauf sich die CO-Bedeckung allmählich weitgehend homogen wieder aufbaut. Entspricht die Modulationsperiode in etwa der für die genannten Prozesse benötigten Zeitspanne, so resultiert periodisches (harmonisches) Verhalten. Bei zu niedriger Frequenz der Störung kommt es zwischenzeitlich zur unregelmäßigen spontanen Bildung von Reaktionsfronten, während zu große Frequenzen dazu führen, daß sich nicht mehr alle ausgebildeten Wellen in gleicher Weise ausbreiten können. Letztlich ist das Fehlen einer definierten, stabilen Eigenfrequenz der Grund dafür, daß weder sub- oder superharmonisches noch quasiperiodisches Verhalten zustandekommt.

Die Oszillationen an der (110) -Oberfläche sind bereits ohne Modulation mit den Änderungen in der Gasphase gekoppelt. Periodische Störungen eines Partialdruckes führen daher zu empfindlicher Beeinflussung des Verhaltens schon bei kleinen Amplituden. Je nach den Frequenzverhältnissen erhält man verschiedene Entrainmentbereiche. Das System besitzt eine definierte, nur begrenzt verschiebbare Eigenfrequenz, was quasiperiodische Oszillationen zur Folge hat, wenn Synchronisation nicht mehr möglich ist.

11. Zusammenfassung

In der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid am Pt(110)-Kontakt wurden kinetische Instabilitäten aufgefunden.

Zur Klärung dieser Phänomene wurden zunächst einige grundlegende Messungen über Adsorption und Desorption der beteiligten Gase und ihrer Reaktion unter stationären Bedingungen angestellt.

Das Hystereseverhalten beim Aufheizen und Abkühlen der Probe wurde durch Aufzeichnung der Austrittsarbeit, der Reaktionsrate und des LEED-Beugungsbildes in Abhängigkeit der Partialdrücke untersucht. Bei hohen $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnissen verschwand der im Uhrzeigersinn verlaufende Anteil in den ΔT - und p_{CO_2} -Hysteresen.

Systematische Festlegung der Oszillationsbedingungen als Funktion der Partialdrücke und der Kristalltemperatur ergab eine obere Temperaturgrenze, die mit der CO-Isostere für das Erreichen der halben Sättigungsbedeckung zusammenfiel, während die Werte der Parameter, unter denen Oszillationen erhalten wurden, mit der Komplettierung des $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ -Phasenübergangs der Oberfläche koinzidierten.

In-situ-LEED-Messungen bestätigten eindeutig, daß oszillatorisches Verhalten mit einer Strukturänderung der Oberfläche ($1 \times 2 \rightleftharpoons 1 \times 1$) einhergeht, ähnlich der Beteiligung der $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$ -Umwandlung im Falle der (100)-Fläche.

In Abhängigkeit der Bedingungen ließen sich vielfältige Oszillationsformen, neben harmonischen auch rechteckartige Relaxationsoszillationen, reproduzierbar einstellen. Gezielte Variation eines Kontrollparameters bei hoher Temperatur ergab charakteristische Änderungen im oszillatorischen Verhalten, die auf einen Übergang zum Chaos über Oszillationen höherer Periodizitäten hinweisen. Die erhaltenen Daten stellen die erste Beobachtung eines solchen Übergangs in der heterogenen Katalyse dar. Charakterisierung der Zeitserien durch Fourier-Analyse, Autokorrelation sowie

Rekonstruktion der Attraktoren schien auch bei den aperiodischen Daten auf eine Hierarchie abnehmender zeitlicher Ordnung hinzudeuten.

Die Anwendung externer periodischer Störungen in Form sinusoidaler Modulation eines Partialdruckes erbrachte in Abhängigkeit von Frequenz und Amplitude der Perturbation neben harmonischer Resonanz insgesamt zehn Ordnungen sub- und superharmonischen Entrainments. An quasiperiodischen Oszillationen konnte "frequency pulling" nachgewiesen werden. Das Transientenverhalten war in der Nähe einer Entrainment-Kante erkennbar in die Länge gezogen (kritische Verlangsamung). Die Ergebnisse illustrieren die Transferierbarkeit der für erzwungene nichtlineare Schwingungen entwickelten Konzepte.

Ein Vergleich der verschiedenen Platinflächen legte nahe, daß Selbstorganisationsphänomene bei der CO-Oxidation nur in Verbindung mit Strukturänderungen der Oberfläche auftreten, die infolge von Unterschieden in der Adsorption von Sauerstoff auf der jeweils rekonstruierten Fläche im Vergleich zur 1x1-Struktur für den periodischen Wechsel zwischen Zuständen hoher und niedriger Umsatzrate verantwortlich sind.

Die Unterschiede im Existenzbereich der Oszillationen auf Pt(100) und Pt(110) ließen sich aus den verschiedenen O_2 -Haftkoeffizienten auf der hex- bzw. 1x2-Struktur erklären.

Die abweichende Phänomenologie, auch der periodisch gestörten Oszillationen, wurde auf qualitativ unterschiedliche räumliche Selbstorganisation auf den beiden Oberflächen zurückgeführt.

12. Literaturverzeichnis

- /1/ A. Dress, H. Hendrichs, G. Küppers (Hrsg.), Selbstorganisation - Die Entstehung von Ordnung in Natur und Gesellschaft, Piper, München 1986
- /2/ V. I. Krinsky (Hrsg.), Self-Organisation - Autowaves and Structures Far from Equilibrium, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1984
- /3/ C. P. Enz, *PhiuZ* 10, 119 (1979); *ibid.* 10, 141 (1979)
- /4/ I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Wiley Interscience, New York - London - Sydney, 3. Aufl. 1967
- /5/ I. Prigogine, G. Nicolis, *J. Chem. Phys.* 46, 3542 (1967)
- /6/ I. Prigogine, R. Lefever, *J. Chem. Phys.* 48, 1695 (1968)
- /7/ P. Glansdorff, I. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley Interscience, London 1971
- /8/ G. Nicolis, I. Prigogine, Self-Organisation in Non-equilibrium Systems, Wiley Interscience, New York - London - Sydney - Toronto 1977
- /9/ I. Prigogine, Nobelvortrag, *Angew. Chem.* 90, 74 (1978)
- /10/ W. Wieser, E. Gnaiger, *BiuZ* 10, 104 (1980)
- /11/ B. O. Küppers, Molecular Theory of Evolution - Outline of a Physico-Chemical Theory of the Origin of Life, Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1983
- /12/ J. Hofbauer, K. Sigmund, Evolutionstheorie und dynamische Systeme - Mathematische Aspekte der Selektion, Paul Parey, Berlin - Hamburg 1984
- /13/ M. Eigen, *Naturwissenschaften* 58, 465 (1971); *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89, 658 (1985)
- /14/ M. Eigen, P. Schuster, *Naturwissenschaften* 64, 541 (1977); *ibid.* 65, 7 (1978); *ibid.* 65, 341 (1978)
- /15/ M. Eigen, R. Winkler-Oswatitsch, Das Spiel, Piper, München 1975
- /16/ M. Eigen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80, 1059 (1976)
- /17/ F.-A. Popp, Biologie des Lichts - Grundlagen der ultraschwachen Zellstrahlung, Paul Parey, Berlin - Hamburg 1984

- /18/ F. Buchholtz, F. W. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 165 (1985); *ibid.* 89, 685 (1985)
- /19/ H. Haken, Rev. Mod. Phys. 47, 67 (1975)
- /20/ H. Haken, Laser Theory, Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1983
- /21/ R. Graham, H. Haken, Z. Phys. 213, 420 (1968); *ibid.* 237, 31 (1970)
- /22/ H. Haken, R. Graham, Umschau 6, 191 (1971)
- /23/ H. Haken, bild d. wiss. 17 (3), 84 (1980)
- /24/ H. Haken, AvH Mitteilungen 43, 12 (1984)
- /25/ H. Haken, Synergetics - An Introduction, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo, 3. Aufl. 1983
- /26/ H. Haken, Advanced Synergetics, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1983
- /27/ H. Haken, A. Wunderlin, in /1/, S. 35
- /28/ J. S. Morgan, J. Chem. Soc., Trans. 109, 274 (1916)
- /29/ P. G. Bowers, G. Rawji, J. Phys. Chem. 81, 1549 (1977)
- /30/ K. Showalter, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 100, 1042 (1978)
- /31/ P. G. Bowers, Y. M. Dick, J. Phys. Chem. 84, 2498 (1980)
- /32/ N. Ganapathisubramanian, R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 85, 1103 (1981)
- /33/ P. G. Bowers, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 105, 2572 (1983)
- /34/ K. W. Smith, R. M. Noyes, P. G. Bowers, J. Phys. Chem. 87, 1514 (1983)
- /35/ K. W. Smith, R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 87, 1520 (1983)
- /36/ R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 88, 2827 (1984)
- /37/ S. M. Kaushik, R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 89, 2027 (1985)
- /38/ S. M. Kaushik, R. L. Rich, R. M. Noyes, Vorabdruck 1985
- /39/ Z. Yuan, P. Ruoff, R. M. Noyes, Vorabdruck 1985
- /40/ W. C. Bray, J. Am. Chem. Soc. 43, 1262 (1921)

- /41/ W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, J. Am. Chem. Soc. 53, 38 (1931)
- /42/ W. C. Bray, A. L. Caulkins, J. Am. Chem. Soc. 53, 44 (1931)
- /43/ H. A. Liebhafsky, J. Am. Chem. Soc. 53, 896 (1931)
- /44/ A. J. Lotka, Z. Phys. Chem., Leipzig 72, 508 (1910)
- /45/ A. J. Lotka, J. Am. Chem. Soc. 42, 1595 (1920)
- /46/ A. T. Winfree, J. Chem. Ed. 61, 661 (1984)
- /47/ D. O. Cooke, Progr. Reaction Kinetics 8 (3), 185 (1977)
- /48/ U. F. Franck, Angew. Chem. 90, 1 (1978)
- /49/ O. Gurel, D. Gurel, Oscillations in Chemical Reactions, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1983
- /50/ R. M. Noyes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 295 (1980)
- /51/ W. Geiseler, Nachr. Chem. Tech. Lab. 33, 15 (1985)
- /52/ K. G. Denbigh, J. C. R. Turner, Chemical Reactor Theory, Cambridge University Press, Cambridge - London - New York - New Rochelle - Melbourne - Sydney, 3. Aufl. 1984
- /53/ F. W. Schneider, Ann. Rev. Phys. Chem. 36, 347 (1985)
- /54/ K. R. Sharma, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 98, 4345 (1976)
- /55/ D. Edelson, R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 83, 212 (1979)
- /56/ T. S. Briggs, W. C. Rauscher, J. Chem. Ed. 50, 496 (1973)
- /57/ M. Orbán, I. R. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 104, 5918 (1982)
- /58/ J. H. Jensen, J. Am. Chem. Soc. 105, 2639 (1983)
- /59/ M. Alamgir, P. De Kepper, M. Orbán, I. R. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 105, 2641 (1983)
- /60/ K. Bar-Eli, W. Geiseler, J. Phys. Chem. 87, 3769 (1983)
- /61/ M. Alamgir, M. Orbán, I. R. Epstein, J. Phys. Chem. 87, 3725 (1983)
- /62/ I. R. Epstein, J. Phys. Chem. 88, 187 (1984)

- 63/ F. Gray, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 309 (1980)
- 64/ F. G. Lignola, V. Caprio, A. Insola, G. Mondini, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 369 (1980)
- 65/ S.A. Pugh, H.-R. Kim, J. Ross, J. Chem. Phys. 86, 776 (1987)
- 66/ A. N. Jaikin, A. M. Zhabotinsky, Nature 225, 535 (1970)
- 67/ A. T. Winfree, Science 175, 663 (1972); Scient. Am. 230 (6), 82 (1974)
- 68/ S. C. Müller, Th. Plessner, B. Hess, Science 230, 661 (1985)
- 69/ R. M. Noyes, R. J. Field, E. Körös, J. Am. Chem. Soc. 94, 1394 (1972)
- 70/ R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 94, 8049 (1972)
- 71/ D. P. Becker, Biuz 7, 156 (1977)
- 72/ A. M. Zhabotinsky, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 303 (1980)
- 73/ P. Lamba, J. L. Hudson, Chem. Eng. Comm. 32, 369 (1985)
- 74/ J. F. Cronin, P. B. Brill, J. Phys. Chem. 90, 178 (1986)
- 75/ H. Strobel, J. Chem. Phys. 84, 1365 (1986)
- 76/ B. Hess, A. Boiteux, Ann. Rev. Biochem. 40, 237 (1971)
- 77/ B. Chance, A. K. Gosh, E. K. Pye, B. Hess (Hrsg.), Biological and Biochemical Oscillators, Academic Press, New York 1973
- 78/ F. E. Sel'kov, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 339 (1980)
- 79/ B. Hess, A. Boiteux, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 340 (1980)
- 80/ B. Hess, Z. Physiol. Chem. 364, 1 (1983)
- 81/ W. Stephan, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 1029 (1986)
- 82/ J. J. Tyson, J. Chem. Phys. 58, 3919 (1972)
- 83/ R. J. Field, R. M. Noyes, Nature 237, 390 (1972); J. Chem. Phys. 60, 1877 (1974); J. Am. Chem. Soc. 96, 2001 (1974)

- /84/ J. J. Tyson, J. Chem. Phys. 80, 6079 (1984)
- /85/ R. M. Noyes, J. Chem. Phys. 80, 6071 (1984)
- /86/ Z. Noszticzius, H. Farkas, Z. A. Schelly, J. Chem. Phys. 80, 6062 (1984)
- /87/ H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, Chem. Ing. Tech. 44, 445 (1972)
- /88/ H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, Chemical Reaction Engineering, Advances in Chemistry Series 109, 615 (1972)
- /89/ P. Hugo, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 121 (1970)
- /90/ M. Flytzani-Stephanopoulos, L. D. Schmidt, R. Caretta, J. Catalysis 64, 346 (1980)
- /91/ M. Sheintuch, D. Luss, J. Catalysis 68, 245 (1981)
- /92/ C. G. Vayenas, B. Lee, J. Michaels, J. Catalysis 66, 36 (1980)
- /93/ M. M. Slin'ko, A. A. Unharskii, in Proceedings of the 18th International Congress on Catalysis, Berlin (West), 2 - 6 July 1984, Vol. III, 243, Frankfurt/Main 1984
- /94/ N. I. Jaeger, P. J. Plath, E. van Raaij, Z. Naturforsch. 36 a, 395 (1981)
- /95/ M. Gerhardt, H. Schuster, P. J. Plath, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 1040 (1986)
- /96/ N. I. Jaeger, R. Ottensmeyer, P. J. Plath, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 1075 (1986)
- /97/ M. Stoukides, C. G. Vayenas, J. Catalysis 74, 266 (1982)
- /98/ J. E. Zuniga, D. Luss, J. Catalysis 53, 312 (1978)
- /99/ K. Rajagopalan, D. Luss, J. Catalysis 61, 289 (1980)
- /100/ E. Wicke, P. Kumman, W. Keil, J. Scheifler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 315 (1980)
- /101/ Z. Kurtanjek, M. Sheintuch, D. Luss, J. Catalysis 66, 11 (1980)
- /102/ J. R. Brown, G. A. D'Netto, R. A. Schmitz, in Temporal Order (Hrsg. L. Rensing, N. I. Jaeger) S. 86, Springer, Berlin - Heidelberg 1985
- /103/ W. Adlhoeh, H.-G. Lintz, T. Weisker, Surf. Sci. 103, 576 (1981)

- /104/ C. Takoudis, L. Schmidt, J. Phys. Chem. 87, 964 (1983)
- /105/ H. Niyama, Y. Suzuki, Chem. Eng. Comm. 14, 145 (1980)
- /106/ R. A. Schmitz, G. A. D'Netto, L. F. Razón, J. R. Brown, in Chemical Instabilities (Hrsg. G. Nicolis, F. Baras) S. 33, NATO ASI Series, Series C, Mathematical and Physical Sciences, V. 120, D. Reidel & Co, Dordrecht 1984
- /107/ M. Sheintuch, R. A. Schmitz, Catal. Rev. - Sci. Eng. 15, 107 (1977)
- /108/ M. G. Slin'ko, M. M. Slin'ko, Catal. Rev. - Sci. Eng. 17, 119 (1978)
- /109/ L. F. Razón, R. A. Schmitz, Catal. Rev. - Sci. Eng. 28, 89 (1986)
- /110/ T. H. Lindstrom, T. T. Tsotsis, Surf. Sci. 150, 487 (1985)
- /111/ V. A. Burrows, S. Sundaresan, Y. J. Chabal, S. B. Christmann, Surf. Sci. 160, 122 (1985); *ibid.* 180, 110 (1987);
N. A. Collins, S. Sundaresan, Y. J. Chabal, Surf. Sci. 180, 136 (1987)
- /112/ D. J. Kaul, E. E. Wolf, J. Catalysis 91, 216 (1985)
- /113/ D. Böcker, E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 629 (1985)
- /114/ N. I. Jaeger, K. Möller, P. Plath, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 633 (1985)
- /115/ H. U. Onken, E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 976 (1986)
- /116/ W. Edelböck, H.-G. Lintz, Chem. Ing. Tech. 57, 61 (1985)
- /117/ G. A. D'Netto, P. C. Pawlicki, R. A. Schmitz, in Proceedings of SPIE, Vol. 520 S. 84, SPIE, Washington 1985
- /118/ W. D. Mroß, J. Kronenbitter, Chem. Ing. Tech. 54, 33 (1982)
- /119/ G. A. Somorjai, S. M. Davis, Plat. Met. Rev. 27, 54 (1983)
- /120/ R. Schwankner, M. Eiswirth, Umschau 85, 471 (1985)

- /121/ G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 2. Aufl. 1985
- /122/ R. P. H. Gasser, An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals, Clarendon Press, Oxford 1985
- /123/ I. R. Epstein, K. Kustin, P. De Kepper, M. Orbán, Scient. Am. 246 (3), 96 (1983)
- /124/ U. Hoffmann, H. K. Schädlich, Chem. Ing. Tech. 57, 771 (1985)
- /125/ N. Freyer, H. P. Bonzel, Surf. Sci. 160, L 501 (1985)
- /126/ H. P. Bonzel, Privatmitteilung
- /127/ K. Heinz, N. Lieske, K. Müller, Z. Naturforsch. 31 a, 1520 (1976)
- /128/ K. Heinz, P. Heilmann, K. Müller, Z. Naturforsch. 32 a, 28 (1977)
- /129/ P. Heilmann, K. Heinz, K. Müller, Surf. Sci. 83, 487 (1979)
- /130/ P. R. Norton, J. A. Davies, D. P. Jackson, N. Matsunami, Surf. Sci. 85, 269 (1979)
- /131/ M. A. van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Biberian, L. L. Kesmodel, I. Bartos, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 103, 189 (1981); *ibid.* 103, 218 (1981)
- /132/ P. R. Norton, J. A. Davies, D. K. Creber, C. W. Sitter, T. E. Jackman, Surf. Sci. 108, 205 (1981)
- /133/ D. L. Adams, H. B. Nielsen, M. A. van Hove, A. Ignatiev, Surf. Sci. 104, 47 (1981)
- /134/ H. Niehus, Surf. Sci. 145, 407 (1984)
- /135/ J. C. Campuzano, A. M. Lahee, G. Jennings, Surf. Sci. 152/153, 68 (1985)
- /136/ G. L. Kellogg, Phys. Rev. Lett. 55, 2168 (1985)
- /137/ P. R. Norton, P. E. Bindner, K. Griffiths, T. E. Jackman, J. A. Davies, J. Rüstig, J. Chem. Phys. 80, 3859 (1984)
- /138/ R. C. Yeates, J. E. Turner, A. J. Gellman, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 149, 175 (1985)
- /139/ J. Rüstig, Dissertation, München 1982

- /140/ G. Ertl, P. R. Norton, J. Rüstig, Phys. Rev. Lett. 42, 177 (1982)
- /141/ M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, J. Rüstig, Surf. Sci. 134, L 517 (1983)
- /142/ M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, Phys. Rev. Lett. 54, 1725 (1983)
- /143/ R. Imbihl, Dissertation, München 1984
- /144/ R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, J. Chem. Phys. 84, 3519 (1986)
- /145/ P. Möller, Diplom- Arbeit, München 1985
- /146/ P. R. Norton, D. K. Creber, J. A. Davies, J. Vac. Sci. Technol. 17, 149 (1980)
- /147/ A. Crossley, D. A. King, Surf. Sci. 95, 131 (1980)
- /148/ M. A. Barteau, E. I. Ko, R. J. Madix, Surf. Sci. 102, 99 (1981)
- /149/ M. A. Barteau, E. I. Ko, R. J. Madix, Surf. Sci. 104, 161 (1981)
- /150/ J. A. Davies, T. E. Jackman, D. P. Jackson, P. R. Norton, Surf. Sci. 109, 20 (1981)
- /151/ K. Heinz, E. Lang, K. Strauss, K. Müller, Appl. Surf. Sci. 11/12, 611 (1982)
- /152/ E. Bechthold, Surf. Sci. 115, L 125 (1982)
- /153/ P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl, Surf. Sci. 121, L 553 (1982)
- /154/ K. Heinz, E. Lang, K. Strauss, K. Müller, Surf. Sci. 120, L 401 (1982)
- /155/ R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, G. Ertl, J. Chem. Phys. 78, 7437 (1983)
- /156/ P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl, J. Chem. Phys. 78, 7448 (1983)
- /157/ P. R. Norton, P. E. Bindner, K. Griffiths, J. Vac. Sci. Technol. A 2, 1028 (1984)
- /158/ K. Griffiths, T. E. Jackman, J. A. Davies, P. R. Norton, Surf. Sci. 138, 113 (1984)
- /159/ P. R. Norton, K. Griffiths, P. E. Bindner, Surf. Sci. 138, 125 (1984)

- /160/ G. N. Derry, P. N. Ross, Surf. Sci. 140, 165 (1980)
- /161/ R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, P. E. Bindner, Surf. Sci. 147, 143 (1984)
- /162/ G. N. Derry, P. N. Ross, J. Chem. Phys. 82, 2772 (1985)
- /163/ R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig, J. Chem Phys. 84, 1578 (1985)
- /164/ C. Recker, Hoch- und Ultrahochvakuum - Erzeugung und Anwendung, Kontakt & Studium Bd.138, expert, Sindelfingen 1984
- /165/ V. Schindler, G. Greiner, PhiuZ 14, 116 (1983)
- /166/ R. Schwankner, Dissertation, München 1986
- /167/ M. Eiswirth, R. Schwankner, G. Ertl, Z. Phys. Chem. NF 144, 59 (1985)
- /168/ H. Herz, H. Conrad, J. Küppers, J. Phys. E 12, 369 (1979)
- /169/ H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci. 102, L 14 (1981)
- /170/ G. E. McGuire, Auger Electron Spectroscopy Manual, Plenum, New York 1979
- /171/ D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience, Chichester - New York - Brisbane - Toronto - Singapur 1983
- /172/ M. Salmerón, L. Brewer, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 112, 207 (1984)
- /173/ R. L. Burwell, G. L. Haller, K. C. Taylor, J. F. Read, Adv. Catal. 20, 1 (1969)
- /174/ H. L. Krauss, B. Rebenstorf, V. Westphal, Z. anorg. allg. Chem. 413, 97 (1975)
- /175/ R. Moessler, B. Horvarth, D. Lindenau, E. G. Horvarth, H. L. Krauss, Z. Naturforsch. 31 b, 892 (1976)
- /176/ H. L. Krauss, V. Westphal, Z. anorg. allg. Chem. 430, 218 (1977)
- /177/ H. J. Lugo, J. H. Lunsford, J. Catalysis 91, 155 (1985)
- /178/ R. Schwankner, M. Eiswirth, P. Möller, K. Wetzl, G. Ertl, J. Chem. Phys. (im Druck)

- /179/ W. Paul, H. Steinwedel, Z. Naturforsch. 8 a, 448 (1952)
- /180/ E. W. Blauth, Dynamische Massenspektrometer, Vieweg, Braunschweig 1965
- /181/ J. B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Academic Press, New York 1974
- /182/ P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz, K. Müller, Appl. Phys. 2, 247 (1976)
- /183/ E. Lang, P. Heilmann, G. Hanke, K. Heinz, K. Müller, Appl. Phys. 12, 1 (1979)
- /184/ A. Barrie, in Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Hrsg. D. Briggs), S. 84, Heyden, London 1977
- /185/ H. E. Bauer, R. W. Schmid, H. Seiler, J. Phys. E 15, 277 (1982)
- /186/ N. D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B 3, 1215 (1971)
- /187/ G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- /188/ R. Gomer, Field emission and field ionization, Harvard monographs in applied science 9, Harvard University Press, Cambridge, MA 1961
- /189/ R. Nathan, B. J. Hopkins, J. Phys. E 7, 851 (1974)
- /190/ J. L. Taylor, W. H. Weinberg, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1811 (1978)
- /191/ R. A. Barker, T. E. Fetter, S. Semancik, P. J. Estrup, J. Vac. Sci. Technol. 17, 755 (1980)
- /192/ Lord Kelvin, Phil. Mag. 46, 82 (1892)
- /193/ G. Ertl, J. Küppers, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1017 (1971)
- /194/ T. W. Anderson, The Statistical Analysis of Time Series, Wiley Interscience, New York 1971
- /195/ M. G. Kendall, Time-Series, Griffin, London 1973
- /196/ C. Chatfield, The Analysis of Time Series, Chapman and Hall, London 1975
- /197/ R. K. Otnes, L. Enochsen, Digital Time Series Analysis, Wiley Interscience, New York 1972
- /198/ U. Breymann, Elektronik 8, 82 (1981)

- /199/ R. E. Kaiser, J. A. Mühlbauer, Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten, Bibliograph. Institut, Mannheim - Wien - Zürich 1983
- /200/ H. Scheffé, The Analysis of Variance, Wiley Interscience, New York 1959
- /201/ R. Shaw, Z. Naturforsch. 36 a, 80 (1981)
- /202/ U. Deker, H. Thomas, bild d. wiss. 20 (1), 62 (1983)
- /203/ H. G. Schuster, Deterministic Chaos, Physik-Verlag, Weinheim 1984
- /204/ P. Bergé, Y. Pomeau, Ch. Vidal, L'Ordre dans le Chaos, Hermann, Paris 1984
- /205/ O. E. Rössler, Phys. Lett. 57 A, 397 (1976)
- /206/ O. E. Rössler, Z. Naturforsch. 31 a, 259; 1168; 1664 (1976); ibid. 32 a, 299 (1977)
- /207/ F. Takens, Lecture Notes in Math. 898, Springer, Berlin - New York 1981
- /208/ N. H. Packard, J. P. Crutchfield, J. D. Farmer, R. S. Shaw, Phys. Rev. Lett. 45, 712 (1980)
- /209/ J. P. Crutchfield, J. D. Farmer, N. H. Packard, R. S. Shaw, Scient. Am. 255 (6), 38 (1986)
- /210/ W. Lauterborn, W. Meyer-Ilse, PhiuZ 17, 177 (1986)
- /211/ M. Weber, 3-D-Grafik in Theorie und Praxis, IWT, Vatterstetten 1984
- /212/ S. Harrington, Computer Graphics, McGraw-Hill, Tokyo 1983
- /213/ D. Tománek, H.-J. Brocksch, K. H. Bennemann, Surf. Sci. 138, L 129 (1984)
- /214/ H. P. Bonzel, S. Ferrer, Surf. Sci. 118, L 263 (1982)
- /215/ T. E. Jackman, J. A. Davies, D. P. Jackson, W. N. Unertl, P. R. Norton, Surf. Sci. 120, 389 (1982)
- /216/ D. P. Jackson, T. E. Jackman, J. A. Davies, W. N. Unertl, P. R. Norton, Surf. Sci. 126, 226 (1983)
- /217/ A. M. Lahee, W. Allison, R. F. Willis, Surf. Sci. 126, 654 (1983)

- /218/ A. M. Lahee, R. J. Blake, W. Allison, Surf. Sci. 151, L 153 (1985)
- /219/ D. W. Basset, P. R. Weber, Surf. Sci. 70, 520 (1978)
- /220/ T. Halicioglu, Surf. Sci. 79, L 346 (1979)
- /221/ S. H. Garofalini, T. Halicioglu, Surf. Sci. 104, 199 (1981); *ibid.* 112, L 775 (1981)
- /222/ H. P. Bonzel, Surf. Sci. 121, L 531 (1982)
- /223/ S. H. Garofalini, T. Halicioglu, Surf. Sci. 121, L 535 (1982)
- /224/ M. D. Pashley, J. B. Pethica, J. Coombs, Surf. Sci. 152/153, 27 (1985)
- /225/ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surf. Sci. 131, L 379 (1983)
- /226/ C.-M. Chen, M. A. van Hove, Surf. Sci. 171, 226 (1986)
- /227/ S. Ferrer, H. P. Bonzel, Surf. Sci. 119, 234 (1982)
- /228/ N. Freyer, M. Kishinova, G. Pirug, H. P. Bonzel, Surf. Sci. 166, 206 (1986)
- /229/ W. N. Unertl, T. E. Jackman, P. R. Norton, D. P. Jackson, J. A. Davies, J. Vac. Sci. Technol. 20, 607 (1982)
- /230/ C. M. Comrie, R. M. Lambert, J. Chem. Soc. Faraday I 72, 1659 (1976)
- /231/ P. Hofmann, S. R. Bare, D. A. King, Surf. Sci. 117, 245 (1982)
- /232/ M. Wilf, P. T. Dawson, Surf. Sci. 65, 399 (1977)
- /233/ R. W. McCabe, L. D. Schmidt, Surf. Sci. 60, 85 (1976)
- /234/ R. W. McCabe, L. D. Schmidt, Surf. Sci. 66, 101 (1977)
- /235/ J. Fair, R. J. Madix, J. Chem. Phys. 73, 3480 (1980)
- /236/ P. R. Norton, J. A. Davies, T. E. Jackman, Surf. Sci. 122, L 593 (1982)
- /237/ P. Hofmann, S. R. Bare, N. V. Richardson, D. A. King, Solid State Comm. 42, 645 (1982)
- /238/ S. R. Bare, K. Griffiths, P. Hofmann, D. A. King, G. L. Nyberg, N. V. Richardson, Surf. Sci. 120, 367 (1982)
- /239/ D. Rieger, R. D. Schnell, W. Steinmann, Surf. Sci. 143, 157 (1984)

- /240/ S. R. Bare, P. Hofmann, D. A. King, Surf. Sci. 144, 347 (1984)
- /241/ S. Ferrer, K. H. Frank, B. Reihl, Surf. Sci. 162, 264 (1985)
- /242/ R. Imbihl, Privatmitteilung
- /243/ R. Ducros, R. P. Merrill, Surf. Sci. 55, 227 (1976)
- /244/ M. Salmerón, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 91, 373 (1980)
- /245/ R. Miranda, J. Ibañez, J. M. Rojo, M. Salmerón, J. Chem. Phys. 72, 6614 (1980)
- /246/ V. S. Sundaram, P. H. Dawson, Surf. Sci. 146, L 593 (1984)
- /247/ R. M. Lambert, Surf. Sci. 49, 325 (1975)
- /248/ R. P. H. Gasser, E. B. Smith, Chem. Phys. Lett. 1, 457 (1967)
- /249/ P. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 3, 95 (1957)
- /250/ P. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 5, 78 (1958)
- /251/ H. P. Bonzel, J. J. Burton, Surf. Sci. 52, 223 (1975)
- /252/ A. M. Baró, H. Ibach, J. Chem. Phys. 71, 4812 (1979)
- /253/ T. W. Engel, G. Ertl, Adv. Catal. 28, 1 (1979)
- /254/ G. Ertl, in Catalysis, Science and Technology (Hrsg. J. R. Anderson, M. Boudart), Bd. 4, Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1983
- /255/ T. W. Engel, G. Ertl, J. Chem. Phys. 69, 1267 (1978)
- /256/ G. Ertl, Pure Appl. Chem. 52, 2051 (1980)
- /257/ V. P. Ivanov, G. K. Boreskov, V. I. Savchenko, W. F. Egelhoff, W. H. Weinberg, J. Catalysis 48, 269 (1977)
- /258/ S. B. Schwartz, L. D. Schmidt, G. B. Fisher, J. Phys. Chem. 90, 6194 (1986)
- /259/ T. Matsushima, H. Hashimoto, I. Toyoshima, J. Catalysis 58, 303 (1979)
- /260/ H. P. Bonzel, R. Ku, Surf. Sci. 33, 91 (1972)
- /261/ H. P. Bonzel, R. Ku, J. Vac. Sci. Technol. 2, 663 (1977)

- /262/ J. R. Engstrom, W. H. Weinberg, Phys. Rev. Lett. 55, 2017 (1985)
- /263/ M. Eiswirth, G. Ertl, Surf. Sci. 177, 90 (1986)
- /264/ C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, J. Chem. Phys. 73, 5862 (1980)
- /265/ J. L. Gland, E. B. Kollin, J. Chem. Phys. 78, 963 (1983)
- /266/ R. Imbihl, Privatmitteilung
- /267/ R. J. Behm, W. Hösler, E. Ritter, G. Binnig, Phys. Rev. Lett. 56, 228 (1986)
- /268/ W. Hösler, E. Ritter, R. J. Behm, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 205 (1986)
- /269/ W. Hösler, R. J. Behm, E. Ritter, IBM J. Res. Develop. 30, 403 (1986)
- /270/ W. Keil, E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 377 (1980)
- /271/ A. Pacault, P. De Kepper, P. Hanusse, A. Rossi, C. R. Acad. Sc. Paris 281 Série C, 215 (1975)
- /272/ P. Möller, K. Wetzl, M. Eiswirth, G. Ertl, J. Chem. Phys. 85, 5328 (1986)
- /273/ G. Ertl, Surf. Sci. 152/153, 328 (1985)
- /274/ P. Möller, Dissertation (in Vorbereitung)
- /275/ U. F. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 334 (1981)
- /276/ F. F. Seelig, O. E. Rössler, Z. Naturforsch. 27 b, 1441 (1972)
- /277/ O. E. Rössler, F. F. Seelig, Z. Naturforsch. 27 b, 1444 (1972)
- /278/ E. Wicke, Privatmitteilung
- /279/ M. Kubířek, M. Marek, Computational Methods in Bifurcation Theory and Dissipative Structures, Springer, New York - Berlin - Heidelberg - Tokyo 1983
- /280/ D. Ruelle, Suppl. Prog. Theor. Phys. 64, 339 (1978)
- /281/ H.-O. Peitgen, P. H. Richter, The Beauty of Fractals, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1986
- /282/ P. Grassberger, I. Procaccia, Phys. Rev. Lett. 50, 346 (1983); Physica 2 D, 189 (1983)

- /283/ J. D. Farmer, Z. Naturforsch. 37 a, 1304 (1982)
- /284/ F. Takens, in Dynamical Systems and Bifurcations (Hrsg, A. Dold, B. Eckmann), S. 99, Springer, Berlin - Heidelberg 1985
- /285/ P. Grassberger, I. Procaccia, Phys. Rev. A 28, 2591 (1983)
- /286/ G. Mayer-Kress (Hrsg.), Dimensions and Entropies in Chaotic Systems, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1986
- /287/ A. Wolf, J. B. Swift, H. L. Swinney, J. A. Vastano, Physica 15 D, 434 (1985)
- /288/ A. Ben-Mizrachi, I. Procaccia, P. Grassberger, Phys. Rev. A 29, 975 (1984)
- /289/ A. Freund, Th. Krueel, F. W. Schneider, Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 90, 1079 (1986)
- /290/ R. M. May, Nature 261, 459 (1976)
- /291/ J.-P. Eckmann, Rev. Mod. Phys. 53, 643 (1981)
- /292/ E. Ott, Rev. Mod. Phys. 53, 655 (1981)
- /293/ S. Großmann, Phys. Bl. 39, 139 (1983)
- /294/ D. R. Hofstadter, Scient. Am. 243 (5), 16 (1981)
- /295/ T. Yamada, Y. Kuramoto, Prog. Theor. Phys. 56, 681 (1976)
- /296/ T. Yamada, H. Fujisaka, Suppl. Prog. Theor. Phys. 64, 269 (1978)
- /297/ Y. Kuramoto, Chemical Oscillations, Waves, and Turbulence, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1984
- /298/ S. Großmann, S. Thomae, Z. Naturforsch. 32 a, 1353 (1977)
- /299/ M. J. Feigenbaum, J. Stat. Phys. 19, 25 (1978); *ibid.* 21, 669 (1979)
- /300/ P. S. Linsay, Phys. Rev. Lett. 47, 1349 (1981)
- /301/ J. Testa, J. Pérez, C. Jeffries, Phys. Rev. Lett. 48, 714 (1982)
- /302/ C. Jeffries, J. Perez, Phys. Rev. A 26, 2117 (1982)
- /303/ N. F. Pedersen, A. Davidson, Appl. Phys. Lett. 39, 830 (1981)

- /304/ W. J. Yeh, Y. H. Kao, Appl. Phys. Lett. 42, 299 (1983)
- /305/ M. Giglio, S. Musazzi, U. Perini, Phys. Rev. Lett. 47, 243 (1981)
- /306/ M. Dubois, M. A. Rubio, P. Bergé, Phys. Rev. Lett. 51, 1446 (1983)
- /307/ B. Hess, M. Markus, TIBS 12, 45 (1987)
- /308/ R. A. Schmitz, K. R. Graziani, J. L. Hudson, J. Chem. Phys. 67, 3040 (1977)
- /309/ K. Wegmann, O. E. Rössler, Z. Naturforsch. 33 a, 1179 (1978)
- /310/ J. L. Hudson, M. Hart, D. Marinko, J. Chem. Phys. 71, 1601 (1979)
- /311/ H. Nagashima, J. Phys. Soc. Japan 49, 2427 (1980)
- /312/ J. C. Roux, A. Rossi, S. Bachelart, C. Vidal, Physica 2 D, 395 (1981)
- /313/ J. L. Hudson, J. C. Mankin, J. Chem. Phys. 74, 6171 (1981)
- /314/ P. De Kepper, J. Boissonade, J. Chem. Phys. 75, 189 (1981)
- /315/ R. H. Simoyi, A. Wolf, H. L. Swinney, Phys. Rev. Lett. 49, 245 (1982)
- /316/ F. Argoul, A. Arneodo, P. Richetti, J. C. Roux, J. Chem. Phys. 86, 3325 (1987)
- /317/ P. Richetti, J. C. Roux, F. Argoul, A. Arneodo, J. Chem. Phys. 86, 3339 (1987)
- /318/ C. Vidal, A. Pacault (Hrsg.), Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics, Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1981
- /319/ C. Vidal, A. Pacault (Hrsg.), Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1984
- /320/ L. F. Razón, S.-M. Chang, R. A. Schmitz, Chem. Eng. Sci. 31, 1561 (1986)
- /321/ M. Eigen, L. de Maeyer, in Techniques of Organic Chemistry (Hrsg. S. L. Friess, E. S. Lewis, A. Weissberger) 8 (2), Kap. 18, Wiley Interscience, New York 1963; in Techniques of Chemistry (Hrsg. G.G. Hammes) 6, Kap. 3, Wiley Interscience, New York 3. Aufl. 1974

- /322/ E. F. Caldin, Fast Reactions in Solution, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1964
- /323/ H. Strehlow, W. Knoche, Fundamentals of Chemical Relaxation, Verlag Chemie, Weinheim - New York 1977
- /324/ K. Bar-Eli, W. Geiseler, J. Phys. Chem. 87, 1352 (1983)
- /325/ P. Rehmus, J. Ross, J. Chem. Phys. 78, 3747 (1983)
- /326/ P. Rehmus, E. C. Zimmermann, J. Ross, J. Chem. Phys. 78, 7241 (1983)
- /327/ J. C. Mankin, J. L. Hudson, Chem. Eng. Sci. 29, 1807 (1984)
- /328/ P. Rehmus, W. Vance, J. Ross, J. Chem. Phys. 80, 3373 (1984)
- /329/ L. Rensing, N. I. Jaeger (Hrsg.), Temporal Order, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1984 (Beiträge von T. W. Taylor, W. Geiseler und M. Marek)
- /330/ T. W. Taylor, W. Geiseler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 441 (1985)
- /331/ W. Geiseler, T. W. Taylor, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 641 (1985)
- /332/ T. Kai, K. Tomita, Prog. Theor. Phys. 61, 54 (1979)
- /333/ F. Buchholtz, F. W. Schneider, J. Am. Chem. Soc. 105, 7450 (1983)
- /334/ F. Buchholtz, A. Freund, F. W. Schneider, in /329/, S.116
- /335/ A. Freund, F. Buchholtz, F. W. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 637 (1985)
- /336/ J. L. Hudson, P. Lamba, J. C. Mankin, J. Phys. Chem. 90, 3430 (1986)
- /337/ S. A. Pugh, M. Schell, J. Ross, J. Chem. Phys. 85, 868 (1986)
- /338/ S. A. Pugh, B. Dekock, J. Ross, J. Chem. Phys. 85, 879 (1986)
- /339/ A. Boiteux, A. Goldbeter, B. Hess, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 72, 3829 (1975)
- /340/ B. Hess, M. Markus, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 642 (1985)

- /341/ M. Markus, S. C. Müller, B. Hess, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 651 (1985)
- /342/ G. Matsumoto, K. Aihara, M. Ichikawa, A. Tasaki, J. Theoret. Neurobiol. 3, 1 (1984)
- /343/ K. Aihara, G. Matsumoto, Y. Ikegaya, J. theor. Biol. 109, 249 (1984)
- /344/ K. Aihara, T. Numajiri, G. Matsumoto, M. Kotani, Phys. Letters A 116, 313 (1986)
- /345/ K. Aihara, G. Matsumoto, M. Ichikawa, Phys. Letters 111 A, 251 (1985)
- /346/ H. Fujii, Y. Sawada, J. Chem. Phys. 69, 3830 (1978)
- /347/ K. Bar-Eli, W. Geiseler, J. Phys. Chem. 85, 3461 (1981)
- /348/ P. H. Richter, J. Ross, J. Chem. Phys. 69, 5521 (1978)
- /349/ Y. Termonia, J. Ross, J. Chem. Phys. 74, 2339 (1981)
- /350/ J. Ross, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 605 (1985)
- /351/ M. Schell, K. Kundu, J. Ross, Vorabdruck 1987
- /352/ E. Bünning, Die physiologische Uhr, Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 3. Aufl. 1977
- /353/ F. R. Krueger, Physik und Evolution, Paul Parey, Berlin - Hamburg 1984
- /354/ F. W. Schneider, Privatmitteilung
- /355/ W. Gebhardt, U. Krey, Phasenübergänge und kritische Phänomene, Vieweg, Braunschweig - Wiesbaden 1980
- /356/ I. Procaccia, M. Gitterman, Phys. Rev. Lett. 46, 1163 (1981)
- /357/ I. Procaccia, in /318/, S. 128
- /358/ J. Kramer, J. Ross, J. Chem. Phys. 83, 6234 (1985)
- /359/ M. Ehsasi, Privatmitteilung

L E B E N S L A U F

15. 10. 1959 in Karlsruhe i.B. geboren
 Vater: Dr. Karl Eiswirth, Notar
 Mutter: Dr. Helga geb. Sellinger
- 1966 - 69 Volksschule in Kandel
- 1969 - 77 Staatl. Gymnasium Wörth/Rhein
- Juni 1977 Abitur
- November 1977 Aufnahme des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität, München, als Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes und der Stiftung Maximilianeum
- 1981/82 Research year am Brasenose College, University of Oxford, über anorganische Elektronenspektroskopie unter Leitung von Dr. R. G. Denning, Inorganic Chemistry Laboratory, und ab-initio-SCF-Rechnungen unter Leitung von Dr. W.G. Richards, Physical Chemistry Laboratory
- Mai 1983 Diplom-Hauptprüfung
- Juli 1983 -
 Mai 1984 Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. H. Nöth, Institut für anorganische Chemie, LMU, und Prof. Dr. F. Baumgärtner, Institut für Radiochemie, TU München. Thema: Optische und photoakustische Spektroskopie an Plutonium in Carbonat-Lösung
- Sept. 1984 Beginn der Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl, Institut für physikalische Chemie
- Jan. 1985 -
 Mai 1986 Promotions-"Stipendium zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses in Bayern"

